



**“Fases magnéticas presentes nos sistemas
 $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ e $RE_{95-x}Fe_xC_5$, $RE = Nd, Pr$ ”.**

Gustavo de Jesús López Núñez

Orientador: Dr. Paulo H. P. Domingues

Co-Orientador: Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

IF
TESE
2003
6264984

I.F. U.F.R.J.	
BIBLIOTECA	
RECIBO	DATA
482	19/11

✓

“Fases magnéticas presentes nos sistemas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ e $RE_{95-x}Fe_xC_5$, $RE = Nd, Pr$ ”.

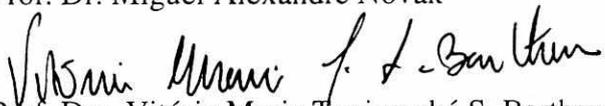
Gustavo de Jesús López Núñez

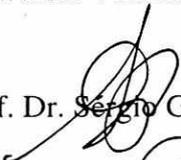
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO DE FÍSICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ, COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.

APROVADA POR:


Prof. Dr. Paulo Henrique Porchetto Domingues
(Presidente e Orientador)


Prof. Dr. Miguel Alexandre Novak


Prof. Dra. Vitória Maria Tupinambá S. Barthem


Prof. Dr. Sérgio Gama


Prof. Dra. Elis Helena de Campos Pinto Sinnecker

Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

Julio de 2001.

*.....De forma circumspecta e derradeira
despeço-me de ti sozinho,
comigo apenas a matéria inativa do vinho
Da janela vejo a orla do Flamengo
Abeberando-se da Baía de Guanabara para acompanhar-me o gesto.
Um gosto infinito de Rio de Janeiro sempre vem com a maresia,
lambe-me a boca a fresca úmida da tarde e lança ao léu minhas nostalgias*

*Já vai alto o fim do dia.
A noite vem do mar escalando o Pão de Açúcar
e todos aqueles já foram de onde estavam.
Mas tu irás adormecer neste lugar.
Depois de muito te exaltarem
e até te carpirem
fica a certeza de que não há o que possa te acordar.*

"O Ausente". Marcelo Paes.

A mis padres e hijo.

AGRADECIMENTOS

Depois de 4 anos, chegou o final. Volto ao meu país, a minha “gente”. Estes quatro anos serviram-me para muitas coisas. Antes de partir gostaria de agradecer às pessoas, não são poucas, que de alguma maneira tiveram a ver comigo e com meu trabalho. Por tanto permiti-me incluir nesta lista as várias pessoas, que mesmo sem relação direta com meu labor profissionalizante, fizeram com que minha estada no Brasil fosse de todo meu agrado. Deixo um grande número de amigos, alguns deles quase irmãos. Fundamentalmente deixo o Rio de Janeiro. Esta cidade eu hei de levar para sempre na minha memória com toda a força do meu amor. Obrigado Rio.

Meus agradecimentos ao Professor Paulo H. P. Domingues pela oportunidade que me deu de realizar minha tese de doutorado no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRJ. Durante estes quatro anos aprendi com ele muitas coisas, meus conhecimentos já não são os mesmos de quando cheguei, agradeço-lhe por ter me transmitido esses conhecimentos, bem como pelo estímulo e a cordialidade disponibilizados durante a realização deste trabalho. Também à Heloisa, por toda atenção ofertada. Muito obrigado.

Ao Professor Mohammed pelo apoio constante no trabalho de todos os dias no Laboratório. À Prof. Vitória pelo apoio disponibilizado em todo momento. Ao Prof. Julio pela colaboração constante e pelo estímulo revigorante de cada dia.

Ao Prof. Miguel Novak, pela preocupação com a minha formação nestes anos, pelos conhecimentos brindados, e pela ajuda colocada sempre que necessitei.

Aos Professores Helio Salim e Manoel Rothier, grandes amigos, muito obrigado pela ajuda ofertada em cada momento, pela cooperação.

Aos Professores do Dpto. de Física dos Sólidos, pela cordialidade com que me trataram durante estes quatro anos. A todo o pessoal do Instituto de Física da UFRJ e ao pessoal da Pós-graduação.

Às pessoas do Laboratório de metalografia da COPPE, ao Julio e ao Nelson, por me emprestarem o laboratório para que eu fizesse as microestruturas. Muito Obrigado.

Algumas pessoas fizeram minha estadia no Brasil muito acolhedora, não posso esquecer-me deles nesta hora: ao Marcos e à Silvia, com vocês convivi, peço minhas desculpas por qualquer transtorno ocasionado, estarei eternamente grato. Ao Adriano, Fábio, Welles, Carol, Roberto, Wallace, Rafael, Angelo, Agnaldo, lembrarei de vocês eternamente.

Uma amiga que não posso esquecer: Lipo, grande amiga, pessoas tal que voce não têm muitas.

Minha familia brasileira: O Sr. Bejanmin Cesar, a Fátima e toda a galera da família, onde fui aceito como mais um, ficarei eternamente agradecido, tanto eu como meus pais, sei que minha dívida jamais se pagará. Muito obrigado.

Ao Marcelo meu irmão brasileiro e a Vanessa minha cunhada. Caro Marcelo, é precisamente com você que começo este trabalho. Não foram poucos os trastornos que eu causei. Muito obrigado por tudo.

Outras pessoas longe daqui também colaboraram, a elas quero agradecer, mas me permito escrever agora na linguagem própria tanto a eles quanto a mim.

Al Profesor José Luis Sánchez Llamazares coorientador de este trabajo, las recomendaciones y sugerencias siempre fueron aceptadas y tomadas en cuenta, gracias por darme la posibilidad de venir a Brasil a realizar mi doctorado.

A mis compañeros del Laboratorio de Magnetismo, ha sido muy grande la ayuda que me han dado en estos años. Sergio Diaz, Ariel, Jael, Dario, Chuby, Nelson, todos ustedes me alientaron en momentos que precisé y no fueron pocos. Mis colegas del departamento de Física Aplicada, muchas gracias.

Sergio García, gran ayuda que me has dado, tanto personal como profesionalmente, tanto en Brasil como en Cuba, te estaré muy agradecido.

A mis padres y hermanos, el amor que me han brindado, el espíritu, la confianza que en mi han depositado no puedo olvidarlo jamás. La insistencia desde pequeño que hicieron sobre mí, ahora es realidad. Han sabido esperar hasta el final y ahora yo les estoy agradecido, han sido muy pacientes conmigo.

A Lisset, gracias, sinceramente GRACIAS!!!, por mostrarme ese sentimiento que todos buscamos y pocos encontramos, por mostrarme ese camino, oras felices, oras tristes, es ese el precio que se paga cuando se siente amor. Una inmensa e interminable separación ya acaba, has sabido esperar, eso no es pago. MUCHAS GRACIAS!!!.

A Abel, mi pequeño Abel, ya no tan pequeño, casi un hombre. Has sido paciente y has esperado. Ahora regreso, ya estoy llegando, ahora seré yo quien te ayude a ti.

A la dirección de La Universidad de La Habana, que junto con la Facultad de Física permitieron la liberación de mis actividades como profesor para realizar el doctorado en el extranjero.

Ao pessoal que gentilmente aceitou participar desta banca, minhas desculpas pelo tempo que roubei de vocês. Muito Obrigado.

Ao pessoal do CLAF, Graça, Fatima, Carlos ao Prof. L. Masperi.

A todas as instituições que deram apoio a este trabalho: CLAF-CNPq pela bolsa concedida, à FAPERJ e FUJB pelo apoio financeiro ao laboratório.

Finalmente estendo meu agradecimento a todos aqueles que, de alguma maneira, colaboraram na realização deste trabalho.

Muito Obrigado a Todos. Sinceramente,

Gracias a Todos.

Resumo:

Neste trabalho, se estudam os sistemas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ e $RE_{95-x}Fe_xC_5$ com o objetivo de analisar as fases que neles aparecem. Primeiramente fazemos um estudo da substituição de pequenas quantidades de boro no sistema $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ para as concentrações $x= 0.85, 0.90, 0.95$ e 1.00 tanto para $RE= Nd$ como para $RE= Pr$, com o objetivo de determinar a eventual formação da fase D_1 na presença de baixos conteúdo de B. Nossos resultados mostram que a fase D_1 só se forma para a concentração $x=1.00$. Esta fase D_1 é uma fase nova e as características dela são diferentes da fase $RE_2Fe_{14}C$.

Um estudo magnético e microestrutural da linha do diagrama ternário RE-Fe-C dado pelas composições $RE_{95-x}Fe_xC_5$, foi feito para concentrações no intervalo $15 \leq x \leq 65$, para $RE= Nd$ e $RE= Pr$, para determinar o intervalo em que aparece a fase D_1 . Concluímos que a fase D_1 aparece como fase magnética majoritária para concentrações $x \leq 35$. Para as concentrações no intervalo $40 \leq x \leq 45$ a fase D_1 aparece mas as propriedades magnéticas serão determinadas por uma outra fase presente (2-17). Para concentrações de Fe superiores a $x= 55$ a fase D_1 não aparece mais. Determinamos os valores das grandezas físicas como a susceptibilidade, temperatura de Curie, magnetização de saturação e campo coercivo pelo uso de técnicas de magnetometria. O comportamento destas grandezas foi analisado em função do conteúdo de Fe e comparado com a microestrutura feita por microscopia óptica. Foi também utilizada a técnica Mössbauer para caracterização das fases. Observamos a existência de fases magnéticas não ordenadas à temperatura ambiente. O ordenamento magnético destas fases é comprovado através de medidas de susceptibilidade a.c. a baixas temperaturas. Mostra-se também, por analogia ao sistema RE-Fe-B, a eventual formação do composto $RE_5Fe_2C_6$, o qual ainda não foi relatado na literatura.

Abstract:

In this work we study of the phases formed in the $\text{RE}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$ and $\text{RE}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ systems in the as-cast and annealed states. At first it was performed a study of the substitution of small amounts of Boron in the system $\text{RE}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$ for the concentrations $x = 0.85, 0.90, 0.95$ and 1.00 both for $\text{RE} = \text{Nd}$ and $\text{RE} = \text{Pr}$, in order to determine if the D_1 phase is formed when small amounts of Boron are present. Our results show that D_1 it is formed only when $x=1.00$. These phase is a new phase and different of the $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ phase.

A magnetic and microstructural studies of the RE-Fe-C ternary diagram line given by the composition $\text{RE}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ was performed for concentrations $15 \leq x \leq 65$ and for $\text{RE} = \text{Nd}$ e $\text{RE} = \text{Pr}$, in order to determine what range of concentrations favors the appearance of D_1 . It was concluded that D_1 is the major magnetic phase up to $x \leq 35$. For $35 \leq x \leq 45$, the D_1 phase appears, but the magnetic properties of the alloys will be determined by another magnetic phase, present in the material (the 2-17 phase). For concentrations of Fe higher than $x = 55$ the D_1 phase is no longer present. It was determined the values of the physical quantities such as the susceptibility, the Curie temperature, saturation magnetization and coercive field, using magnetic characterization techniques. It was also analyzed the behavior of the physical quantities mentioned above with the content Fe present and compared the as-cast state microstructures for the different Fe concentration by the use of optical microscopy, and the results obtained from the different magnetic characterization techniques are compared. In the characterization of the pahses it was also employed the Mössbauer technique, that showed magnetically disordered phases present at room temperature. The magnetic ordering of these phases is confirmed by a.c. susceptibility measurements at low temperatures. We reported the possible formation of the $\text{RE}_5\text{Fe}_2\text{C}_5$ phase in analogy with the RE-Fe-B system.

Resumen:

En el presente trabajo se estudian los sistemas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ y $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ con el objetivo de analizar las fases que aparecen en esas aleaciones. Primeramente se estudia la sustitución de pequeñas cantidades de carbono por boro, en el sistema $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ para las concentraciones de $x= 0.85, 0.90, 0.95$ y 1.00 , tanto para $RE=Nd$ como $RE=Pr$, con el objetivo de determinar la formación de la fase D_1 , con bajos contenidos de B. Así se determina que la fase D_1 , solo se forma para la concentración $x=1.00$. Esta fase D_1 es una fase nueva que no se encuentra reportada y sus características son diferentes a las características del compuesto $RE_2Fe_{14}C$.

Un estudio magnético y microestructural, de la línea del diagrama ternario RE-Fe-C dado por las composiciones $RE_{95-x}Fe_xC_5$, fue realizado en el intervalo $15 \leq x \leq 65$, para $RE=Nd$ y $RE=Pr$. En este sentido se determinó el intervalo de concentración en el cual aparece la fase D_1 , encontrándose que ella aparece como fase magnética mayoritaria para concentraciones $x \leq 35$, en el intervalo $35 \leq x \leq 45$ la fase D_1 coexiste con una segunda fase que fue identificada como (2-17) siendo esta quien determina las propiedades magnéticas de la aleación. Cuando la concentración de Fe es superior a $x= 55$ la fase D_1 , deja de aparecer. En el trabajo se determinan los valores de las magnitudes físicas como susceptibilidad, temperatura de Curie, magnetización de saturación y campo coercitivo, mediante el uso de técnicas de caracterización magnética, tales como el magnetómetro de muestra vibrante y susceptómetro a.c. Se hace un estudio del comportamiento de estas magnitudes con la variación del contenido de Fe y los resultados son comparados con la microestructura realizada mediante microscopía óptica. También se utiliza la técnica Mössbauer para caracterización de las fases, la cual refleja la existencia de fases magnéticas no ordenadas en las muestras a temperatura ambiente. El ordenamiento magnético de estas fases se verifica con las mediciones de susceptibilidad ac para bajas temperaturas. Por analogía al sistema RE-Fe-B, se indica la posible formación de los compuestos $RE_5Fe_2C_6$, de los cuales no hay información reportada en la literatura.

Índice:

Introdução	1
Capítulo 1. Revisão bibliográfica	8
1.1 Propriedades Magnéticas de Compostos Intermetálicos Baseados em Terras Raras e Elementos de Transição.	8
1.1.1 Magnetização e ordem magnética	8
1.1.2 Anisotropia e campo coercivo	11
1.2 Fases magnéticas reportadas nos sistemas RE-Fe, RE-Fe-B e RE-Fe-C (RE = Pr, Nd)	19
1.2.1 Sistemas RE _{100-x} Fe _x (RE = Pr, Nd)	20
1.2.2 Ligas ternárias RE-Fe-B (RE = Pr, Nd)	23
1.2.2 a) Ligas ricas em Fe e ligas ricas em terra rara	23
1.2.3 Sistema RE-Fe-C (RE = Pr, Nd)	26
Capítulo 2. Materiais e métodos	32
2.1 Preparação de amostras	32
2.2 Técnicas de caracterização	34
2.2.1 Magnetometria vibracional: medidas de magnetização e susceptibilidade DC	34
2.2.1.a) Temperatura de Curie	
2.2.2 Magnetometria de extração: medidas de magnetização e susceptibilidade AC	36
2.2.3 Caracterização microestrutural: preparação metalográfica e microscopia óptica	37
2.2.4 Espectroscopia Mössbauer	37
Capítulo 3. Análise magnética e microestrutural dos Sistemas RE₈₀Fe₁₅(B_{1-x}C_x)₅ (RE = Pr, Nd; 0.00 ≤ x ≤ 1.00)	38
3.1 Introdução	38

3.2- Resultados experimentais e discussão	41
3.2.1 Análise termomagnética.....	41
3.2.1-a) Sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$	41
3.2.1-b) Sistema $\text{Pr}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$	45
3.2.2 Medidas de μH_C e σ_s a temperatura ambiente	47
3.2.3 Microestrutura das ligas $\text{RE}_{80}\text{Fe}_{15}\text{X}_5$, X= B, C, e RE= Nd, Pr	49
3.2.4 Análise das curvas $\sigma_s(T)$, $\mu\text{H}_C(T)$ e $\chi_{AC}(T)$, no intervalo	
$4.2 \leq T \leq 300$ K, para as ligas $\text{RE}_{80}\text{Fe}_{15}\text{X}_5$, X= B, C, e RE= Nd, Pr	54
3.2.5 Espectrometria Mössbauer.	62
3.3 Conclusões do capítulo	66

Capítulo 4: Sistemas $\text{RE}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ com $15 \leq x \leq 65$ e

RE= Nd, Pr. Intervalo de existência de D_1.....	68
4.1 Introdução:	68
4.2- Resultados Experimentais: Sistema $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ com $15 \leq x \leq 65$	69
4.2.1- Estado bruto de fusão	69
4.2.1.a)- Determinação das fases magnéticas.	
Análise Termo-Magnético	70
4.2.1. b)- Observação da Microestrutura por microscopia óptica.....	72
4.2.2- Amostras tratadas termicamente.....	79
4.2.2.a)- Fases encontradas na análise termomagnética.....	79
4.2.2.b)- Análise microestrutural após o tratamento térmico.....	80
4.2.3- Propriedades magnéticas do sistema $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$	84
4.2.3.a)- Propriedades magnéticas à temperatura ambiente.....	84
4.2.3.b)- Medidas de Susceptibilidade a baixas temperaturas.....	90
4.2.3.c)- Propriedades magnéticas no intervalo de temperatura	
$4.2 \leq T \leq 200$ K. Medidas de μH_C e σ_s	92

4.2.4- Resultados obtidos por espectrometria Mössbauer.....	101
4.3- Sistema $\text{Pr}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ com $15 \leq x \leq 65$	104
4.3.1-Amostras no estado bruto de fusão.....	104
4.3.1. a)- Determinação das fases magnéticas.....	104
4.3.1. b)- Observação da microestrutura. Microscopia óptica.....	106
4.3.2- Amostras tratadas termicamente.....	113
4.3.2.a)- Análise termomagnética.....	113
4.3.2.b)- Observação da microestrutura. Microscopia óptica.....	114
4.3.3)- Propriedades magnéticas do sistema $\text{Pr}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$	120
4.3.3.a)- Propriedades magnéticas a temperatura ambiente.....	120
4.3.3.b)- Medidas de susceptibilidade a baixas temperaturas.....	122
4.4 Conclusões do capítulo.....	125
Conclusões do Trabalho.....	127
Referências.....	130
Apêndices.	

Lista de tabelas e figuras:

Tabelas:

Introdução.

Tabela 1. Propriedades magnéticas relevantes a temperatura ambiente para os ímãs permanentes anisotrópicos utilizados comercialmente

Capítulo 1.

Tabela 1.1 Fases estáveis e metaestáveis observadas em ligas no estado bruto de fusão e tratadas termicamente nos sistemas RE-Fe-B, com RE= Nd y Pr. Legenda: h, horas de tratamento; —, não aparece o valor(* 1.0 kOe = 79.6 kA/m).

Capítulo 2.

Tabela 2.1. Procedência e grau de pureza das matérias primas utilizadas na preparação das ligas.

Capítulo 3.

Tabela 3.1 Fases ferromagnéticas presentes nas ligas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ em estado bruto de fusão e após o tratamento térmico a 600°C.

Tabela 3.2 Campos hiperfinos correspondentes ao ajuste de espectros Mössbauer.

Capítulo 4.

Tabela 4.1 Principais características da fase D_1 . Para melhor comparação colocamos os dados de μH_C e T_C , relatados da fase A_1 para as amostras nesses sistemas. Pode-se notar o incremento dos valores de μH_C para baixas temperaturas.

Tabela 4.2 Campos hiperfinos correspondentes ao ajuste de espectros Mössbauer.

Apêndices.

Tabela A-3.1 T_C encontradas nas ligas $Nd_5Fe_2(B_{1-x}C_x)_6$ para $x=0.00$, 0.50 e 1.00 . Pode-se notar que no caso de $x=0.00$ e $x=1.00$ nenhuma transição foi observada após as ligas terem sido tratadas termicamente à temperatura de $700^\circ C$ durante 800 horas. Para melhor comparação, se apresentam as fases conhecidas no sistema Nd-Fe-(B-C) com as temperaturas de Curie correspondentes.

Tabela A-3.2 Se apresentam as transições observadas mediante as medidas de susceptibilidade A.C em função da temperatura, para as temperatura abaixo da ambiente e até 5 K.

Tabela A-4.1 Valores dos campos hiperfinos das ligas $Pr_{80}Fe_{20}$, $Nd_{80}Fe_{20}$ e $Nd_{73}Fe_{27}$ correspondente ao estado bruto de fusão, segundo Neiva, Rechenberg e Hadjipanayis respectivamente (tomado de 73).

Tabela A-5.1 T_C encontradas nas ligas $Nd_{85-x}Fe_{15}C_x$ para $15 \leq x \leq 45$.

Tabela A-5.2 Valores das temperaturas críticas para as transições observadas nas curvas de susceptibilidade em regime a.c. ($\chi_{a.c.}$) em função da temperatura para as ligas $Nd_{85-x}Fe_{15}C_x$ com $15 \leq x \leq 45$.

Figuras:

Introdução.

Fig.1 Desenvolvimento progressivo do produto $(BH)_{max}$ no decorrer dos anos.

Fig. 2. (A) Porcentagem, com respeito à massa total produzida mundialmente, de cada tipo de ímã. (B) Porcentagem das vendas em nível mundial para cada tipo de ímã. (C) Distribuição das vendas segundo as aplicações. RE simboliza aos ímãs baseados em terra rara.

Fig.3 Comparação da produção do tipo de ímã, sejam ferritas ou ligas. Se bem que a maior parte das ferritas destina-se à indústria eletrônica, a maior parte da produção das ligas é destinada a máquinas eletrodomésticas.

Fig. 4. Microestrutura de uma liga sinterizada $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, onde se indicam as três fases que a compõem: fase ϕ ou $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (indicada pela letra T_1), boreto ternário $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$. (indicado pela letra T_2) e a fase rica em Nd, ou fase η (indicada como Nd).

Capítulo 1.

Fig. 1.1 Sistema uniaxial com campo magnético H aplicado na direção θ' com relação ao eixo c do cristal.

Fig. 1.2 Célula tetragonal do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Fig. 1.3. Projeção da superfície líquida do diagrama de equilíbrio Nd-Fe-C. As fases primárias aparecem sublinhadas.

Fig. 1.4. Diagrama de equilíbrio do sistema Nd-Fe-C mantendo a razão Fe:C constante em 14:1.

Capítulo 3.

Fig. 3.1 Curvas termomagnéticas das ligas $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$ com $0.85 \leq x \leq 1.00$: a) no estado bruto de fusão; b) após o tratamento térmico a 600°C por duas horas.

Fig.3.2 Definição dos ângulos entre o campo externo aplicado H, a direção magnetização espontânea, I_s , e o eixo de fácil magnetização, c.

Fig. 3.3 Curvas termomagnéticas das ligas $\text{Pr}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$ com $0.85 \leq x \leq 1.00$: a) no estado bruto de fusão; b) após o tratamento térmico a 600°C por duas horas.

Fig. 3.4 Dependência de iH_C e σ_s , medidos à temperatura ambiente, em função do conteúdo de carbono para o sistema $\text{RE}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)$ com RE= Nd, Pr. Para um melhor entendimento do comportamento, o gráfico contém os valores destas grandezas para amostras com $0.00 \leq x \leq 0.75$.

Fig. 3.5 Micrografia das amostras $\text{RE}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, RE= Nd, Pr, no estado bruto de fusão.

Fig. 3.6 Micrografia das amostras $RE_{80}Fe_{15}B_5$, RE= Nd, Pr, tratadas a $600^{\circ}C$ por 2 horas.

Fig. 3.7 Micrografia das amostras $RE_{80}Fe_{15}C_5$, RE= Nd, Pr, no estado bruto de fusão.

Fig. 3.8 Micrografia das amostras $RE_{80}Fe_{15}C_5$, RE= Nd, Pr, tratadas a $600^{\circ}C$ por 2 horas.

Fig. 3.9 Dependência de μH_C e σ_s , com a temperatura para as ligas após o tratamento térmico: a) $Nd_{80}Fe_{15}X_5$, X= B, C; a) $Pr_{80}Fe_{15}X_5$, X= B, C.

Fig. 3.10 Susceptibilidade magnética inicial, χ_{AC} em função da temperatura para: a) $Nd_{80}Fe_{20}$ em estado bruto de fusão e Nd metálico (99.9 % puro); b) as ligas $Nd_{80}Fe_{15}X_5$, X= B, C, em estado bruto de fusão; c) as ligas $Nd_{80}Fe_{15}X_5$, X= B, C, após do tratamento térmico a $600^{\circ}C$ por 2 horas .

Fig. 3.11 Susceptibilidade magnética inicial, χ_{AC} em função da temperatura para: a) $Pr_{80}Fe_{20}$ em estado bruto de fusão e Pr metálico (99.9 % puro); b) as ligas $Pr_{80}Fe_{15}X_5$, X= B, C, em estado bruto de fusão; c) as ligas $Pr_{80}Fe_{15}X_5$, X= B, C, após do tratamento térmico a $600^{\circ}C$ por 2 horas .

Fig.3.12 Espectro Mössbauer da liga $Nd_{80}Fe_{20}$ no estado bruto de fusão, onde a única fase magnética que apresenta é a fase A_1 .

Fig.3.13 Seqüência de espectros Mössbauer para as composições extremas do sistema $Nd_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$, correspondente aos estado bruto de fusão e recozidas.

Capítulo 4.

Fig. 4.1 Estudo da dependência da magnetização com a temperatura do sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ para concentrações $15 \leq x \leq 65$, a) no estado bruto de fusão, b) após do tratamento térmico a $600^{\circ}C$ durante 2 horas.

Fig. 4.2. Micrografia da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ no estado bruto de fusão.

Fig.4.3 Micrografia da liga $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{25}\text{C}_5$ no estado bruto de fusão com diferentes aumentos.

Fig. 4.4. Micrografia obtidas a diferentes aumento, para a liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{35}\text{C}_5$ no estado bruto de fusão

Fig. 4.5. Micrografia da liga $\text{Nd}_{55}\text{Fe}_{40}\text{C}_5$ no estado bruto de fusão.

Fig.4.6. Micrografia da liga $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ no estado bruto de fusão para $x=45$ (a), para se ter uma melhor visibilidade se apresenta um maior aumento em (b).

Fig.4.7. Micrografia da liga $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ para a concentração $x= 55$, no estado bruto de fusão.

Fig. 4.8 Resumo das fases observadas no sistema $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ no intervalo de concentrações de $15 \leq x \leq 65$, no estado bruto de fusão.

Fig. 4.9 Micrografia da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{C}_5$, após de ter sido tratada térmicamente a 600°C por duas horas. O aumento nesta micrografia é menor a que foi apresentada na figura 3.7.

Fig. 4.10. Micrografia da liga $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{25}\text{C}_5$ após do tratamento térmico.

Fig. 4.11. Micrografia da liga $\text{Nd}_{55}\text{Fe}_{40}\text{C}_5$ após o tratamento térmico

Fig. 4.12. Micrografias feitas na liga $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ para as concentrações: $x= 45$ (a) e $x= 55$ (b).

Fig.4.13 Curvas de magnetização inicial; a) governado por nucleação das paredes de domínios, b) mecanismo de aprisionamento das paredes, c) os dois mecanismo ocorrendo simultaneamente no mesmo material.

Fig.4.14-1 Curvas de magnetização para as composições: a) $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{C}_5$, b) $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{25}\text{C}_5$, no estado bruto de fusão.

Fig.4.14 Curvas iniciais da magnetização para as composições: a) $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{C}_5$, b) $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{25}\text{C}_5$, no estado bruto de fusão.

Fig. 4.15 Desenvolvimento dos valores de iH_C e σ_s em função do conteúdo de Fe no sistema $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$, para as ligas no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico a 600°C durante 2 horas

Fig.4.16-1 Curvas de magnetização para as composições: a) $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{C}_5$, b) $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{25}\text{C}_5$, no estado após o tratamento térmico.

Fig.4.16 Curvas iniciais da magnetização para as composições: a) $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{C}_5$, b) $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{25}\text{C}_5$, logo após do tratamento térmico a 600°C durante duas horas.

Fig. 4.17. Susceptibilidade magnética inicial, (χ_{AC}) em função da temperatura para as ligas $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ no intervalo de composições $15 \leq x \leq 65$ e temperaturas entre $4,5 \leq T \leq 200$ K, no lado a) se corresponde para as amostras no estado bruto de fusão, no lado b) após do tratamento térmico.

Fig. 4.18. Curvas de histerese da liga $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{25}\text{C}_5$, a) Para o estado bruto de fusão, b) após o tratamento térmico. Com o objetivo de sermos representativos só se apresentam as curvas nas temperaturas $T = 5, 30, 50, 75$ e 150 K.

Fig. 4.19. Curvas de histereses da liga $\text{Nd}_{50}\text{Fe}_{45}\text{C}_5$, a) Para o estado bruto de fusão, b) após do tratamento térmico.

Fig. 4.20 Valores de iH_C e σ_s em função da temperatura, para o sistema $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$, no estado bruto de fusão. As medidas foram feitas aplicando um campo magnético de 5 T.

Fig. 4.21. Valores de iH_C e σ_s em função da temperatura para o sistema $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$, após o tratamento térmico. As medidas foram feitas aplicando-se um campo magnético de 5 T.

Fig.4.22. Dependência da relação entre as grandezas μH_c e σ_s ($\mu H_c/M_s$) com a temperatura, para as amostras no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico.

Fig. 4.23. Dependência dos valores do campo coercivo com o conteúdo de Fe para diferentes temperaturas no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$: a) no estado bruto de fusão, b) após o tratamento térmico.

Fig.4.24 Espectros Mössbauer para a liga $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ no estado bruto de fusão (a) e após o tratamento térmico (b).

Fig.4.25 Estudo da dependência da magnetização com a temperatura no sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$, para concentrações no intervalo $15 \leq x \leq 55$, a) no estado bruto de fusão, b) após o tratamento térmico a $600^\circ C$ durante 2 horas

Fig.4.26. Micrografia da liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$ no estado bruto de fusão.

Fig.4.27. a) Micrografia da liga $Pr_{70}Fe_{25}C_5$ no estado bruto de fusão. b) Aumento maior.

Fig.4.28. Micrografia da liga $Pr_{60}Fe_{35}C_5$ no estado bruto de fusão.

Fig.4.29. Micrografia da liga $Pr_{55}Fe_{40}C_5$ no estado bruto de fusão.

Fig.4.30. a) Micrografia da liga $Pr_{50}Fe_{45}C_5$ no estado bruto de fusão. b) Aumento maior.

Fig.4.31. Micrografia das ligas: a) $Pr_{40}Fe_{55}C_5$, e b) $Pr_{30}Fe_{65}C_5$ no estado bruto de fusão.

Fig.4.32. Resumo das fases observadas no sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ no intervalo de concentrações de $15 \leq x \leq 65$, no estado bruto de fusão.

Fig.4.33. Micrografia da liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$ após o tratamento térmico a $600^\circ C$.

Fig.4.34. Micrografia da liga $Pr_{70}Fe_{25}C_5$ após o tratamento térmico a $600^\circ C$ para aumentos diferentes: b) aumento maior.

Fig.4.35. Micrografia da liga $\text{Pr}_{60}\text{Fe}_{35}\text{C}_5$ após o tratamento térmico a 600°C .

Fig.4.36. Micrografia da liga $\text{Pr}_{55}\text{Fe}_{40}\text{C}_5$ após do tratamento térmico a 600°C .

Fig.4.37. Micrografia da liga $\text{Pr}_{50}\text{Fe}_{45}\text{C}_5$ após o tratamento térmico a 600°C com diferentes aumentos.

Fig.4.38 Valores de i_{H_C} e σ_S em função do conteúdo de Fe para o sistema $\text{Pr}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$, para o estado bruto de fusão e após o tratamento térmico durante 2 horas na temperatura de 600°C no intervalo de concentração entre $15 \leq x \leq 65$.

Fig.4.39. Susceptibilidade magnética inicial, (χ_{AC}) em função da temperatura para as ligas $\text{Pr}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ no intervalo de composições $15 \leq x \leq 65$ e temperaturas entre $4,5 \leq T \leq 200 \text{ K}$, o lado a) corresponde às amostras no estado bruto de fusão, o lado b) após o tratamento térmico.

Apêndices.

Fig. A-3.1. Curvas magnetização em função da temperatura para o sistema $\text{Nd}_5\text{Fe}_2(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_6$, com $x= 0.0; 0.5$ e 1.0 , para os estados bruto de fusão (a), e após o tratamento térmico a 700°C durante 800 horas. Segundo o relatado em [78], são essas as condições para a obtenção da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$

Fig. A-3.2. Curvas de susceptibilidade A.C. em função da temperatura para o sistema $\text{Nd}_5\text{Fe}_2(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_6$, com $x= 0.0; 0.5$ e 1.0 , para os estados bruto de fusão (a), e após o tratamento térmico a 700°C durante 800 horas.

Fig.A-3.3 Micrografia da liga $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ no estado bruto de fusão, b) aumento maior. Além da diversidade morfológica que nela se apresenta, temos nosso interesse nas agulhas menos grossas que também aparecem no caso da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, tanto para o estado bruto de fusão como após o tratamento térmico.

Fig.A-3.4 Micrografia da liga $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{C}_6$ no estado bruto de fusão com dois aumentos diferentes. Neste caso, não foi observada nenhum tipo de agulhas.

Fig.A-3.5 Micrografia da liga $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{C}_6$ após o tratamento térmico a 700°C durante 800 horas.

Fig. A-3.6. Curvas de susceptibilidade A.C. em função da temperatura para as ligas $\text{Pr}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$, e $\text{Pr}_5\text{Fe}_2\text{C}_6$, correspondente aos estados bruto de fusão (a), e logo após do tratamento térmico a 700°C durante 800 horas. No caso da liga $\text{Pr}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$, no estado bruto de fusão, se observa a transição na temperatura de 56 K.

Fig. A-5.1. Curvas magnetização em função da temperatura para o sistema $\text{Nd}_{85}\text{Fe}_{15}\text{C}_x$ com $15 \leq x \leq 45$, para os estados bruto de fusão (a), e após o tratamento térmico a 600°C durante 2 horas.

Fig. A-5.2. Curvas de susceptibilidade A.C. em função da temperatura para o sistema $\text{Nd}_{85-x}\text{Fe}_{15}\text{C}_x$, com $15 \leq x \leq 45$, para os estados bruto de fusão (a), e após o tratamento térmico a 500°C durante 2 horas (b). As transições observadas nas temperaturas em torno dos 70K foram observadas também nas ligas $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$.

Fig. A-5.3 Valores das grandezas μH_C e σ_S em função do conteúdo de C, para o sistema $\text{Nd}_{85-x}\text{Fe}_{15}\text{C}_x$, para as ligas no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico a 600°C por 2 horas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente e com um campo magnético externo máximo de 10 kOe

Índice:

Introdução	1
Capítulo 1. Revisão bibliográfica	8
1.1 Propriedades Magnéticas de Compostos Intermetálicos Baseados em Terras Raras e Elementos de Transição.	8
1.1.1 Magnetização e ordem magnética	8
1.1.2 Anisotropia e campo coercivo	11
1.2 Fases magnéticas reportadas nos sistemas RE-Fe, RE-Fe-B e RE-Fe-C (RE = Pr, Nd)	19
1.2.1 Sistemas RE _{100-x} Fe _x (RE = Pr, Nd)	20
1.2.2 Ligas ternárias RE-Fe-B (RE = Pr, Nd)	23
1.2.2 a) Ligas ricas em Fe e ligas ricas em terra rara	23
1.2.3 Sistema RE-Fe-C (RE = Pr, Nd)	26
Capítulo 2. Materiais e métodos	32
2.1 Preparação de amostras	32
2.2 Técnicas de caracterização	34
2.2.1 Magnetometria vibracional: medidas de magnetização e susceptibilidade DC	34
2.2.1.a) Temperatura de Curie	
2.2.2 Magnetometria de extração: medidas de magnetização e susceptibilidade AC	36
2.2.3 Caracterização microestrutural: preparação metalográfica e microscopia óptica	37
2.2.4 Espectroscopia Mössbauer	37
Capítulo 3. Análise magnética e microestrutural dos Sistemas RE₈₀Fe₁₅(B_{1-x}C_x)₅ (RE = Pr, Nd; 0.00 ≤ x ≤ 1.00)	38
3.1 Introdução	38

3.2- Resultados experimentais e discussão	41
3.2.1 Análise termomagnética.....	41
3.2.1-a) Sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$	41
3.2.1-b) Sistema $\text{Pr}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$	45
3.2.2 Medidas de iH_C e σ_s a temperatura ambiente	47
3.2.3 Microestrutura das ligas $\text{RE}_{80}\text{Fe}_{15}\text{X}_5$, X= B, C, e RE= Nd, Pr	49
3.2.4 Análise das curvas $\sigma_s(T)$, $iH_C(T)$ e $\chi_{AC}(T)$, no intervalo	
$4.2 \leq T \leq 300$ K, para as ligas $\text{RE}_{80}\text{Fe}_{15}\text{X}_5$, X= B, C, e RE= Nd, Pr	54
3.2.5 Espectrometria Mössbauer.	62
3.3 Conclusões do capítulo	66

Capítulo 4: Sistemas $\text{RE}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ com $15 \leq x \leq 65$ e

RE= Nd, Pr. Intervalo de existência de D_1.....	68
4.1 Introdução:	68
4.2- Resultados Experimentais: Sistema $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ com $15 \leq x \leq 65$	69
4.2.1- Estado bruto de fusão	69
4.2.1.a)- Determinação das fases magnéticas.	
Análise Termo-Magnético	70
4.2.1. b)- Observação da Microestrutura por microscopia óptica.....	72
4.2.2- Amostras tratadas termicamente.....	79
4.2.2.a)- Fases encontradas na análise termomagnética.....	79
4.2.2.b)- Análise microestrutural após o tratamento térmico.....	80
4.2.3- Propriedades magnéticas do sistema $\text{Nd}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$	84
4.2.3.a)- Propriedades magnéticas à temperatura ambiente.....	84
4.2.3.b)- Medidas de Susceptibilidade a baixas temperaturas.....	90
4.2.3.c)- Propriedades magnéticas no intervalo de temperatura	
$4.2 \leq T \leq 200$ K. Medidas de iH_C e σ_s	92

4.2.4- Resultados obtidos por espectrometria Mössbauer.....	101
4.3- Sistema $\text{Pr}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$ com $15 \leq x \leq 65$	104
4.3.1-Amostras no estado bruto de fusão.....	104
4.3.1. a)- Determinação das fases magnéticas.....	104
4.3.1. b)- Obsercação da microestrutura. Microscopia óptica.....	106
4.3.2- Amostras tratadas termicamente.....	113
4.3.2.a)- Análise termomagnética.....	113
4.3.2.b)- Obsercação da microestrutura. Microscopia óptica.....	114
4.3.3)- Propriedades magnéticas do sistema $\text{Pr}_{95-x}\text{Fe}_x\text{C}_5$	120
4.3.3.a)- Propriedades magnéticas a temperatura ambiente.....	120
4.3.3.b)- Medidas de susceptibilidade a baixas temperaturas.....	122
4.4 Conclusões do capítulo.....	125
Conclusões do Trabalho.....	127
Referências.....	130
Apêndices.	

Introdução:

Os ímãs permanentes têm um papel extremamente importante na tecnologia contemporânea. Sua vantagem consiste na possibilidade de gerar, sem gasto energético algum, um campo magnético estável em certa região do espaço. Hoje em dia as aplicações abrangem um amplo espectro: motores e geradores elétricos, dispositivos acústicos, sensores, painéis de instrumentos de medidas, aplicações médicas, entre muitas outras. O impacto em indústrias modernas como a automobilística, de informática ou robótica, é imenso. Portanto, o desenvolvimento tecnológico atual exige o melhoramento contínuo das propriedades destes dispositivos e da relação custo/qualidade no processo produtivo. Isto constitui um forte estímulo para a busca de novos materiais cujas propriedades sejam superiores em comparação aos já existentes, tanto quanto para o melhoramento da tecnologia de produção. De modo geral o nosso trabalho está dentro desta área e guarda uma estreita relação com estudos realizados há vários anos com o objetivo de compreender melhor os fatores que determinam o desenvolvimento de altos campos coercivos intrínsecos, iH_C , em ímãs baseados na fase intermetálica com estrutura tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ (que passaremos de agora em diante a denominar fase ϕ ou, simplesmente, 2:14:1). Para um ímã permanente o campo coercivo é uma propriedade relevante porque é uma medida quantitativa de sua resistência à desmagnetização.

Em 1983, vários grupos de pesquisadores nos Estados Unidos e no Japão, desenvolveram ímãs permanentes a partir do sistema ternário Nd-Fe-B. Tratava-se de ligas produzidas por técnicas de metalurgia de pó [1] ou resfriamento ultra-rápido utilizando a técnica denominada "melt spinning" [2], tendo a fase 2:14:1 como fase principal. O impacto foi imenso pois seria a primeira família de ímãs permanentes de alta densidade de energia magnética¹ que se poderia comercializar massivamente. O fator de mérito que caracteriza a eficiência de um ímã para produzir campo numa região determinada do espaço é o produto $(BH)_{max}$. Esta grandeza é proporcional à densidade

de energia magnética no ímã e, para um material dado, pode ser calculada a partir do segundo quadrante da curva de indução magnética B versus H . O máximo valor que o produto $(BH)_{\max}$ pode atingir é $B_r^2/4$, onde B_r representa a indução remanente do material. Também o $(BH)_{\max}$ é inversamente proporcional ao volume do material, V_m que é preciso inserir num circuito magnético com entreferro, ou "gap", de volume V_g para ter um valor dado de campo magnético H_g , no entreferro. Em condições ideais é possível demonstrar que $H_g = [(BH)_{\max} (V_m/V_g)]^{1/2}$ [3]. Na Tabela 1, aparecem os valores de $(BH)_{\max}$, junto a outras propriedades magnéticas relevantes que caracterizam os diferentes tipos de ímãs permanentes anisotrópicos que são comercializados hoje em dia, assim como o ano de referência, em que estes materiais foram sintetizados. Na Figura 1 se representa graficamente como tem sido a evolução do produto $(BH)_{\max}$ no transcorrer dos anos. Na Figura 2 fizemos uma representação de como se distribui percentualmente entre eles a massa total produzida (A), as vendas (B) e as aplicações (C). Na Figura 3 se compara o mercado dos materiais magnéticos tanto ferritas com as ligas de acordo a sua finalidade.

Tabela 1. Propriedades magnéticas relevantes a temperatura ambiente para os ímãs permanentes anisotrópicos utilizados comercialmente. Tomado de [4].

Material	Ano	Fase Principal	$B_r \times 10^4$ (G)	$\mu_0 M_s \times 10^4$ (G)	iH_C (kOe)	BH_C (kOe)	$(BH)_{\max} \times 10^3$ (erg/cm ³)
Ferrita	1952	$SrFe_{12}O_{19}$	0.39	0.46	3.5	3.3	280
AlNiCo 5	1940	$Fe_{48}Al_{16}Ni_{13}Co_{21}Cu_2$	1.28	1.40	0.678	0.653	430
SmCo ₅	1968	SmCo ₅	0.88	0.95	17.6	8.545	1500
Sm ₂ Co ₁₇	1976	Sm ₂ Co ₁₇	1.08	1.15	11.3	10.0	2200
Nd-Fe-B	1983	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.25	1.34	12.6	11.6	3000

¹ em literatura estes materiais são comumente denominados como "super-ímãs".

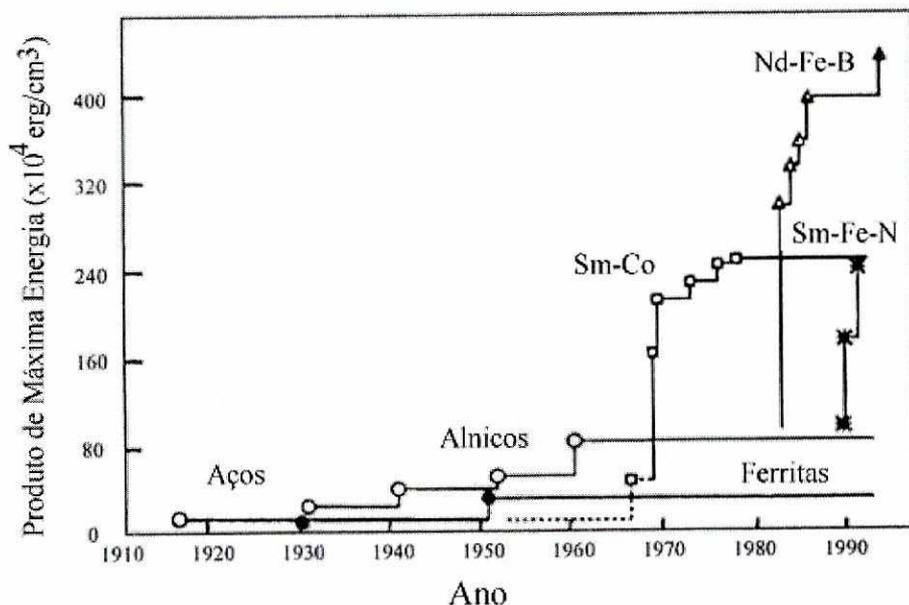


Fig.1 Desenvolvimento progressivo do produto $(BH)_{max}$ no decorrer dos anos. Tomado de [5].

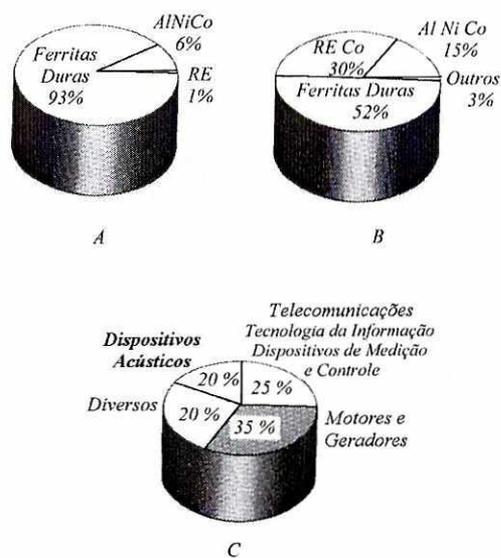


Fig. 2. (A) Porcentagem, com respeito à massa total produzida mundialmente, de cada tipo de ímã. (B) Porcentagem das vendas em nível mundial para cada tipo de ímã. (C) Distribuição das vendas segundo as aplicações. RE simboliza aos ímãs baseados em terra rara. Tomado de [6].

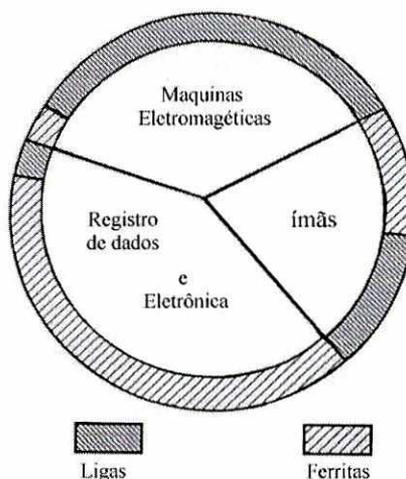


Fig.3 Comparação da produção do tipo de ímã, sejam ferritas ou ligas. Se bem que a maior parte das ferritas destina-se à indústria eletrônica, a maior parte da produção das ligas é destinada a máquinas eletrodomésticas. Tomado de [5].

Para os ímãs sinterizados de Nd-Fe-B as melhores propriedades foram encontradas para composições em torno a $Nd_{15}Fe_{77}B_8$. Esta composição é rica em Nd e

B em relação àquela correspondente à liga $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A Figura 4 mostra a microestrutura típica destas ligas sinterizadas [7].

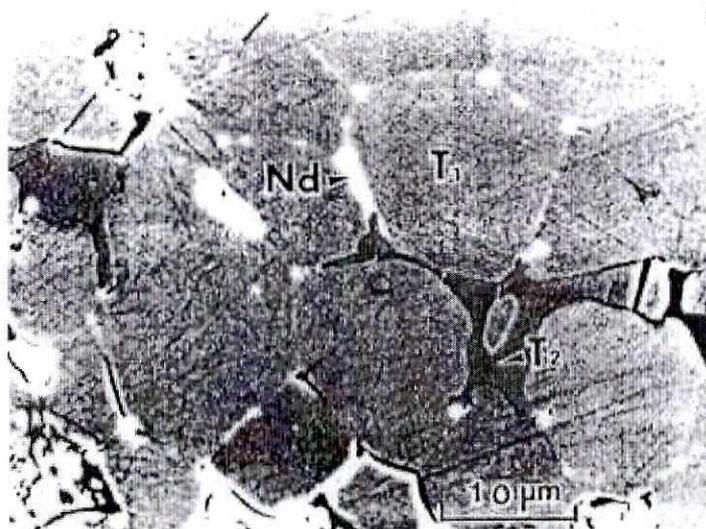


Fig. 4. Microestrutura de uma liga sinterizada $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, onde se indicam as três fases que a compõem : fase ϕ ou $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (indicada pela letra T_1), boreto ternário $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (indicado pela letra T_2) e a fase rica em Nd, ou fase η (indicada como Nd). Tomado de [7].

Entre os grãos da fase 2:14:1 (indicados na figura como T_1), ou região intergranular, aparecem duas fases secundárias: a) uma fase rica em B, indicada na figura como T_2 , de composição $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, que é paramagnética à temperatura ambiente, e que possui temperatura de Curie², T_C , de 13 K, e ocupa entre 5-8 % do volume total do material; b) uma fase rica em Nd, denominada fase η e indicada na figura como Nd, que ocupa entre 10-15 % do volume total da liga. Esta fase, que está constituída por Nd (> 80 % at.), Fe, e restos de B, tem uma composição próxima ao eutético relatado para o sistema binário Nd-Fe. Entretanto, estudos mais detalhados relatam que a fase η possui uma relação Nd/Fe variável [8]. Uma característica distintiva da fase η (que tem uma influência decisiva no valor do campo coercivo do material) é que ela aparece recobrando os grãos da fase ϕ (T_1 da figura). Isto, de fato, os isola magneticamente impedindo que a inversão da magnetização em um grão provoque sua inversão em grãos vizinhos.

² Temperatura na qual ocorre a transição da ordem magnética de ferromagnética a paramagnética

Logo após à sinterização em temperaturas acima dos 1000°C, essas ligas de Nd-Fe-B apresentam valores do campo coercivo que não excedem os 4-5 kOe. Depois do tratamento térmico de pós-sinterização durante 1 hora a 600°C, processo que constitui a última etapa na obtenção do ímã, o valor do campo coercivo aumenta para 10 kOe (praticamente o dobro). Um estudo comparativo da microestrutura de ambas ligas demonstra que, para a liga sinterizada, a fase η , além de aparecer recobrando os grãos da fase ϕ , entra nela segundo o plano basal formando "cunhas" que induzem defeitos cristalinos [9]. Com o tratamento térmico de pós-sinterização, as "cunhas" desaparecem e o recobrimento torna-se mais fino e uniforme. Isto é, de um lado se eliminam defeitos e do outro melhora o isolamento dos grãos. Estes aspectos explicam, de modo geral, o aumento experimentado pela coercividade.

Levando-se em conta que η é uma liga ternária do tipo Nd-Fe-B em estreita interação com a fase ϕ , alguns autores sugeriram que o estudo das eventuais fases magnéticas que nela poderiam se formar, assim como as transformações com o tratamento a 600°C, eram aspectos que deveriam ser estudados para se ter um quadro mais completo sobre os fatores que explicam o melhoramento tão enfático da coercividade intrínseca nestes materiais com o tratamento térmico de pós-sinterização. Schneider e colaboradores sugerem, pela primeira vez, que a fase η apresenta uma composição próxima a $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ [10]. O ponto de fusão desta liga deve ser próximo àquele relatado para o eutético Nd-Fe, que segundo Terekhova e colaboradores é de 627°C [11]³. Na microestrutura desta liga em estado bruto de fusão a matriz está formada por grãos de Nd metálico. Na região intergranular aparece um eutético fino formado por Nd e uma fase magnética que têm sido denominada na literatura como A_1 [12]. Esta fase é magneticamente dura à temperatura ambiente ($iH_C = 4-5$ kOe) com $T_C = 245^\circ\text{C}$. Tratamentos curtos a 600°C (alguns minutos), levam à decomposição de A_1 e à formação de partículas finas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ embebidas numa matriz paramagnética com coercividades muito elevadas à temperatura ambiente: $iH_C = 14$ kOe. Trabalhos posteriores deram também evidências experimentais sobre a existência da fase A_1 em

³ Inicialmente a temperatura do ponto eutético no diagrama binário foi 627°C, na atualidade se relata o valor de 680°C (Gama, comunicação pessoal).

ligas Nd-Fe-B e Nd-(Fe,Al)-B em estado bruto de fusão, ou de sinterização, com composição de ímã permanente [13, 14, 15]. Isto deu suporte à hipótese de que a presença na região intergranular de fase A_1 em estreita interação com a fase 2:14:1 é outro dos fatores que contribui também para diminuir a coercividade do ímã após à sinterização.

Pouco tempo depois da descoberta dos compostos do tipo $Nd_2Fe_{14}B$, foi estabelecido que o carbono funciona também como estabilizador da estrutura. Não obstante, a formação destes carbetos precisa de condições termodinâmicas bem particulares [16, 17]. A dificuldade é maior para as terras raras mais leves. Os compostos $Nd_2Fe_{14}C$ e $Pr_2Fe_{14}C$, por exemplo, existem numa faixa estreita de temperaturas, para temperaturas relativamente baixas (600-700°C). Portanto, a cinética de formação é muito lenta⁴.

A presente tese têm estreita relação com os assuntos até aqui relatados e dá continuidade à pesquisa iniciada na nossa tese de mestrado. Nesta última se apresentou um estudo preliminar sobre as fases ferromagnéticas que se formam quando nas ligas $RE_{80}Fe_{15}B_5$, com RE= Nd, Pr, o boro é substituído pelo carbono. Com esse objetivo foram estudadas ligas de composição nominal $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$, no estado bruto de fusão e após do tratamento térmico a 600°C. Para as ligas em estado bruto de fusão foi determinado que A_1 é a fase magnética que se forma em toda a faixa de composições. Com o tratamento térmico a 600°C, nas amostras com $x \leq 0.75$ têm lugar a transformação $A_1 \rightarrow RE_2Fe_{14}B$. No entanto, para as ligas $RE_{80}Fe_{15}C_5$ se observa a formação de uma fase estável magneticamente dura ($H_C \approx 2.2$ kOe à temperatura ambiente) com morfologia de agulhas e T_C acima da temperatura ambiente denominada por nós como D_1 (para RE= Nd, $T_C = 245^\circ C$, enquanto que para RE= Pr, $T_C = 230^\circ C$). É necessário, portanto, uma caracterização mais detalhada de D_1 , assim como a determinação de sua formação em ligas com maior conteúdo de Fe, aspecto este que facilitaria sua caracterização estrutural e magnética. Com este último

⁴ A fase $Nd_2Fe_{14}C$ forma-se para temperaturas perto dos 870°C, precisando de 500 horas de tratamento térmico [16], enquanto que para a fase $Pr_2Fe_{14}C$ a situação é similar, mesmo que sua formação possa ser favorecida pela troca de pequenas quantidades de Fe por Mn [17].

objetivo é que estudamos a linha do diagrama ternário RE-Fe-C dado pelas composições $RE_{95-x}Fe_xC_5$ e $15 \leq x \leq 65$, para RE= Nd, Pr.

A tese está subdividida em Introdução, quatro capítulos, Conclusões, Recomendações e vários anexos. No primeiro capítulo se faz uma revisão bibliográfica sobre as fases magnéticas relatadas na literatura para os sistemas RE-Fe, RE-Fe-B, e RE-Fe-C para RE= Nd e Pr, e se expõem os conceitos básicos e modelos que, ao longo do trabalho, são utilizados na análise e discussão dos resultados. No capítulo dois descreve-se, brevemente, as técnicas e métodos experimentais utilizados para a preparação e caracterização das ligas examinadas. No capítulo três se apresentam as análises magnética e microestrutural dos sistemas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com RE= Nd, Pr, e $0.85 \leq x \leq 1.00$. Isto fornece informação valiosa sobre a mudança na composição de fases quando nos aproximamos à substituição total do boro pelo carbono. No capítulo quatro se descrevem os resultados obtidos na análise microestrutural e magnética das ligas $RE_{95-x}Fe_xC_5$ para RE= Nd, Pr, e $15 \leq x \leq 65$. Finalmente se apresentam as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

No trabalho os valores das grandezas físicas utilizadas vêm dados no Sistema Gaussiano (CGS). No apêndice A-1 aparece uma tabela com a conversão para o Sistema Internacional (SI). No apêndice A-2 se listam os artigos publicados, ou submetidos a publicação, relacionados com à tese.

Capítulo 1.

Revisão Bibliográfica.

1.1 Propriedades Magnéticas de Compostos Intermetálicos Baseados em Terras Raras e Elementos de Transição.

1.1.1 Magnetização e ordem magnética.

Os compostos intermetálicos baseados em terras raras e elementos de transição são aquelas ligas que respondem a fórmulas químicas tão simples quanto RE_xTM_y , onde RE, corresponde a um elemento de terra rara e TM, corresponde a um metal de transição.

O acoplamento magnético entre os elementos de terras raras e metais de transição pode-ser analisado segundo a teoria de bandas.

Os elementos de terras raras apresentam a banda correspondente ao nível $4f$, da envoltura eletrônica, parcialmente cheia¹ e os estados correspondentes às camadas mais externas da envoltura eletrônica, os níveis $5d$ e $6s$, completamente cheios.

O ferromagnetismo observado nos compostos intermetálicos não pode ser explicado mediante o acoplamento direto dos spins do nível $4f$ com os spins $3d$, pois este gera um acoplamento antiparalelo, traduzindo-se em um antiferromagnetismo. Para explicar a ordem ferromagnética, Wallace [18] e Buschow [19] propõem que o acoplamento $3d-4f$ ocorre de maneira indireta, via polarização dos elétrons s da banda de condução, por uma interação tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY).

¹O fato de os elementos de terras raras apresentarem o nível $4f$ parcialmente cheio nos metais faz com que eles sejam conhecidos como o grupo $4f$.

Os elétrons do nível $4f$ encontram-se localizados ao redor do núcleo, o que nos permite escolher o operador total de spin S_i do i -ésimo átomo, como representativo para estudar a interação deste nível com outros. Por outro lado, os elétrons correspondentes aos níveis $5d$ e $6s$, são delocalizados e itinerantes ao redor deste núcleo. Chamemos o spin do elétron itinerante na posição r , por $s(r)$. Desta maneira, o Hamiltoniano da interação spin-spin entre um átomo $4f$ localizado em R_i , e um elétron itinerante em r , vem dado por:

$$H = -\Gamma(r - R_i)s(r) \bullet S_i$$

onde a função $\Gamma(r - R_i) \cong \Gamma\delta(r - R_i)$, sendo a constante de acoplamento, Γ , positiva. Levando em conta o efeito de todos os spins localizados, o Hamiltoniano de interação entre estes níveis é dado por

$$H = -\sum_i \Gamma(r - R_i)s(r) \bullet S_i, [20]$$

e a nuvem de elétrons itinerantes é polarizada localmente pelo efeito dos spins localizados.

A partir da discussão apresentada acima, é possível conceber uma interação indireta entre dois spins localizados (S_i e S_j) mediante a polarização dos elétrons itinerantes, o que se conhece como interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY).

O cálculo direto da Mecânica Quântica a partir do Hamiltoniano descrito anteriormente mostra que a densidade de spins atômicos localizados em $r=0$ com orientação \uparrow ou \downarrow é dada por:

$$\rho_{\uparrow\downarrow} \approx -\Gamma F(2k_F r) \langle S(0) \rangle n_{\uparrow\downarrow},$$

onde:

$\langle S(0) \rangle$ é o valor esperado para o spin atômico localizado em $r=0$,

$n_{\uparrow\downarrow}$ é a densidade do elétrons itinerantes no estado não perturbado,

k_F é o vetor de onda de Fermi e

$F(x) \equiv (x \cos x - \text{sen}x)/x^4$ é conhecida como *função RKKY*.

A energia do acoplamento entre todos os pares S_i, S_j é, então, dada por:

$$E \approx \sum_{i \neq j} F(2k_F |R_i - R_j|) S_i \cdot S_j \approx \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i \cdot S_j$$

onde J_{ij} é a integral de troca². O comportamento oscilatório da integral de troca é quem determina a grande variedade de estados de ordem magnética encontrados nos metais *4f*.

Podemos, agora, ver uma interação *3d-5d* que tenha como resultado indireto uma interação *3d-4f*. Mas para que o acoplamento RE-TM seja ferromagnético, temos que impor que os spins dos elétrons *4f* induzam um momento positivo via interação atômica nos spins dos elétrons *5d*. Isto seria o mesmo que fazer com que a interação entre os níveis *3d-5d* seja positiva, garantindo assim um acoplamento ferromagnético *3d-4f*.

Em primeira aproximação, sem levar em conta os efeitos de reorientação de spin, dentre outros³, os momentos magnéticos das RE e dos TM podem ser considerados colineares, onde a contribuição maior ao momento total é dado pelo metal de transição e o momento correspondente à RE é apenas uma fração do momento total. Por exemplo, nas ligas RE₂Fe₁₄B a média do momento magnético por átomo de Fe é 2,1 μ_B à temperatura de 4 K, muito próximo ao momento magnético do elemento Fe- α , 2,2 μ_B .

A magnetização espontânea vai depender da temperatura e do campo. Qualquer explicação do comportamento da magnetização com a temperatura, deve levar em conta a existência de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie. Esta é a temperatura de transição dos estados de

² O termo de integral de troca foi introduzido pela primeira vez na descrição da molécula de H₂, onde o estado eletrônico para o sistema composto por dois elétrons pode ser obtido pela teoria de perturbação canônica, correspondente aos estados fundamentais de singlete e triplete, caracterizado pelos autovalores S= 0 e S=1 respectivamente. As energias destes estados diferem de uma quantidade proporcional que se denomina integral de troca.

³ Existem evidências onde o momento total da RE se desvia da colinearidade no regime de baixas temperaturas, onde os termos de ordem superior correspondente ao campo cristalino atuam sobre os íons de RE.

ordenamento magnético, seja ele ferromagnético⁴ ou ferrimagnético⁵, ao estado da ordem paramagnética⁶. A temperatura de Curie, T_C , é considerada uma grandeza intrínseca do material e caracteriza cada fase magnética do mesmo. Isto porque a T_C está diretamente relacionada com a integral de troca⁷, $J_{ex} \propto T_C$ [3].

No caso das ligas RE-Fe a temperatura crítica é muito sensível à interação de troca entre os átomos de Fe e à separação entre eles, tanto é assim que o seu comportamento nas ligas para átomos leves de RE é diferente daquele apresentado nas ligas com átomos menos leves. Isto explica também o fato de que as ligas RE-Fe apresentem uma T_C bem inferior ao caso do Fe puro.

1.1.2 Anisotropia e campo coercivo.

De acordo com a teoria, o estado ferromagnético é um estado intrinsecamente isotrópico. No entanto, a experiência evidencia determinadas direções nas quais as propriedades ferromagnéticas macroscópicas dependem da estrutura cristalina do composto. Em particular, existe uma direção de fácil magnetização, ao longo da qual o vetor de magnetização espontânea é alinhado na ausência de outras contribuições, tais como campo externo ou forma particular da amostra. Como conseqüência, uma energia de anisotropia magnetocristalina deve ser levada em conta, sendo definida como o trabalho requerido para que a magnetização fique em uma determinada direção com relação à direção fácil. Este trabalho é feito à temperatura constante e a energia de anisotropia é na realidade a energia livre de Gibbs [21].

⁴ O estado de ordenamento ferromagnético é aquele em que os momentos magnéticos dos átomos se orientam em uma só direção preferencial, mesmo na ausência de um campo externo, de maneira que exista um momento magnético resultante.

⁵ No estado da ordem ferrimagnética dos átomos, os momentos se encontram alinhados anti-paralelos, mas a intensidade em uma direção é maior que na direção oposta, existindo um momento magnético resultante.

⁶ O estado paramagnético é aquele em que os átomos ou moléculas exibem, individualmente, um momento magnético resultante, causado pela existência de um elétron não emparelhado. No entanto, esta orientação é aleatória, tendo como resultado um momento magnético total igual a zero.

⁷ A constante de proporcionalidade é dada pela constante de Boltzman, k , pelo número de vizinhos mais próximos, z , e pelo o número quântico de spin, S : $J_{ex} = \frac{3kT_C}{2zS(S+1)}$. As interações de

Através de cálculos termodinâmicos pode-se encontrar, para uma estrutura cristalina dada, uma expressão para o cálculo da energia de anisotropia em função dos cossenos diretores, que no caso de cristais uniaxiais toma a forma:

$$E = K_0 + K_1 \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta + \dots,$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são constantes e dependem do material e θ é o ângulo formado entre a magnetização de saturação (M_s) e o eixo c , do cristal [21, 3, 22].

Relacionado com esta energia encontra-se o campo de anisotropia (H_a), que será o valor do campo magnético externo que se precisa aplicar para vencer a barreira de energia de forma que todos os momentos magnéticos fiquem orientados na direção do campo.

No caso das ligas de RE-Fe existe uma competição entre a anisotropia imposta pela sub-rede do Fe e a anisotropia imposta pela sub-rede das RE. Apesar de a sub-rede do Fe ter uma contribuição importante no valor total da anisotropia magnetocristalina, a contribuição dominante é da rede das RE, cujos orbitais $4f$ produzem uma forte contribuição ao campo cristalino. Nos elementos de terra rara o fato de o nível $4f$ se encontrar fortemente ligado ao átomo faz com que o termo que corresponde à interação spin-órbita seja dado pelo Hamiltoniano $H_{so} = -\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ seja maior que o termo correspondente ao campo cristalino ($H_{cf} = \sum B_n^m O_n^m$). Neste caso, os estados básicos correspondentes são (J , J_z). Os parâmetros do campo cristalino (B_n^m) são dados pelas derivadas do potencial eletrostático (A_n^m) e pelos momentos de multipolo da distribuição de carga α_j , β_j e γ_j , do nível $4f$ das terras raras. A interação de troca é dada por $-J (\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j)$, e a interação Zeeman é $-g\mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}_0$, onde g é o fator de Landé e μ_B , é o magneton de Bohr. Para o caso dos metais de transição da serie 3d, os estados básicos são dados por (S , S_z) e $H_{cf} \gg H_{so}$. Então a interação de troca é dada por $-J (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$, e a interação Zeeman, por $-g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0$, com $g \approx 2$. Juntando as interações do campo cristalino com o forte acoplamento spin-orbita dos orbitais $4f$ dos ions, temos como resultado uma forte anisotropia

troca dependem fortemente das distâncias entre os átomos e não da geometria das posições atômicas.

magnetocristalina quando $L \neq 0$ [5]. Esta contribuição será maior para baixas temperaturas.

Com os compostos intermetálicos consegue-se a combinação das propriedades ótimas para um ímã permanente: o alto valor de M_S devido aos elementos TM, com uma T_C acima da temperatura ambiente e que permite trabalhar o ímã nas condições práticas, e uma alta anisotropia devido à terra rara.

Outra grandeza muito estudada é o campo coercivo. O conhecimento deste campo, ainda que não seja uma grandeza intrínseca, é de grande importância do ponto de vista prático, pois, da mesma forma que T_C , define as condições sob as quais pode operar um ímã permanente.

Por definição, se conhece por campo coercivo (H_c) aquele valor de campo magnético que deve ser aplicado para desmagnetizar um material, ou seja, aquele campo que aplicado na direção oposta à direção da magnetização na amostra, faz com que a sua magnetização caia a zero. Por esta definição poderia-se achar que o campo coercivo é igual ao campo de anisotropia. No entanto, na prática eles não são iguais, sendo o valor do campo coercivo limitado pelo valor do campo de anisotropia.

Um dos primeiros modelos concebidos para explicar o campo coercivo foi o modelo de Stoner e Wohlfarth [23], feito para um sistema uniaxial, onde o eixo de fácil magnetização coincide com o eixo c do cristal. Neste caso a energia de anisotropia pode ser calculada mediante a expressão:

$$E_A = K_U \sin^2 \theta$$

onde θ é o ângulo entre a magnetização espontânea (M_S) e o eixo c , conforme mostrado na Figura.1.1 e K_U é a constante de anisotropia uniaxial. K_U engloba tanto a anisotropia de forma como as anisotropias magnetocristalina e magnetoelástica, sendo que esta última pode ser desprezível no caso de um ímã permanente.

Se o sistema é submetido a um campo magnético H que faz um ângulo θ' com o eixo de fácil magnetização, a energia potencial do sistema será dada por:

$$E_p = -HM_S \cos(\theta' - \theta).$$

Então a energia total será a soma das duas energias: $E = E_A + E_p$.

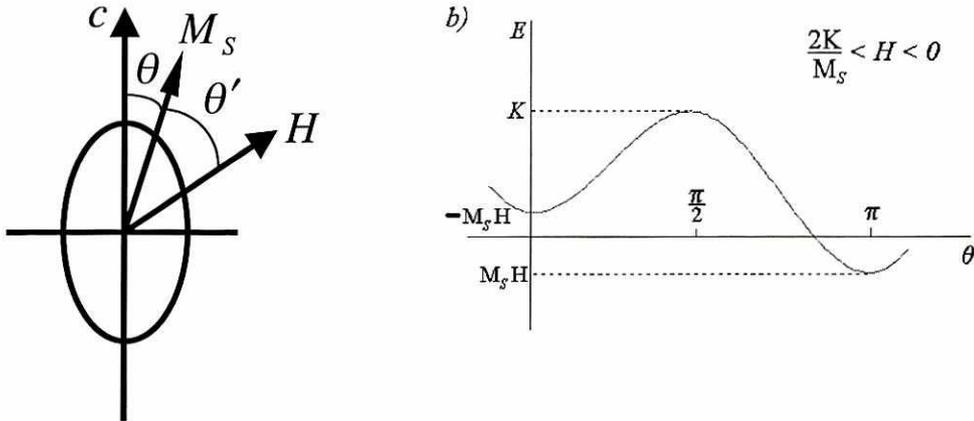


Fig. 1.1 Sistema uniaxial com campo magnético H aplicado na direção θ' com relação ao eixo c do cristal. Na figura b) temos representado a dependência da energia total com o ângulo.

Assim, Stoner e Wohlfarth encontraram que as direções de equilíbrio para a magnetização das partículas monodomínios. A energia total, em função da intensidade do campo aplicado e da direção entre este campo e o eixo de fácil magnetização da partícula, tem dois mínimos para as configurações de acoplamento dos momentos magnéticos com a direção do campo aplicado. Se o campo for aplicado na direção antiparalela ao eixo c , os momentos magnéticos se orientam na direção paralela ao campo. A outra configuração que tem um mínimo na energia é aquela que possui um acoplamento antiparalelo entre os momentos magnéticos e a direção do campo aplicado. O ponto máximo desta situação ocorre para a direção:

$$\theta = \arccos(HM_S/2K_U).$$

Esta direção é válida se o valor do campo aplicado for tal que $H < 2K_U / M_S$. Assim o valor do campo de anisotropia é: $H_a = 2K_U / M_S$.

Segundo as análises feitas, se aplicarmos um campo magnético de valor H_a num material e sua magnetização estiver inicialmente antiparalela ao campo aplicado, então os momentos magnéticos das partículas serão invertidos, orientando-se, instantaneamente, na direção do campo aplicado, o que seria o

mesmo que dizer⁸ que o campo coercivo é igual ao campo de anisotropia. Isto ocorre como resultado de uma rotação coerente, ou processo uniforme, onde todos os spines, na vez, orientam-se na direção do campo.

Nos sistemas reais o campo coercivo é menor que o campo de anisotropia, devido ao fato de a inversão da magnetização ocorrer mediante processos não-uniformes, que incluem outros fatores que não foram considerados, tais como a microestrutura do material e a anisotropia de forma. A presença de defeitos no cristal real impede a rotação unânime dos momentos, o que faz com que o campo coercivo seja bem inferior ao campo de anisotropia, mas este ainda continua sendo o limite máximo para o valor deste campo.

Com o objetivo de explicar o fato de que na prática o campo coercivo é menor que o campo de anisotropia, vários processos não uniformes e coletivos foram propostos, os quais foram denominados “fanning” [24]⁹, “curling” e “buckling” [25]. Estes processos são mais aplicáveis nos sistemas onde a anisotropia magnetocristalina é baixa, que não é o caso dos materiais estudado neste trabalho. Estes processos dependem do tamanho da partícula, sendo assim, o valor do campo coercivo também dependerá do tamanho da partícula [26].

Nos sistemas de alta anisotropia magnetocristalina, como acontece nos ímãs permanentes, o primeiro a estabelecer um modelo que explicasse a diferença entre campo coercivo e campo de anisotropia foi Brown [27, 28], o modelo é conhecido como “Paradoxo de Brown”. Ele estudou o caso de partículas maiores que um monodomínio. Utilizou um cristal perfeito e considera a existência dos campos desmagnetizantes $H_d = NM_s$, onde N é o fator de desmagnetização da partícula [26, 29]. Desta maneira se tem o valor do campo coercivo dado por $H_C = 2K_U / M_S - H_d$.

A explicação deste fato só é possível se consideramos todas as imperfeições do cristal tais como as deslocamentos, átomos substitucionais, vacâncias e átomos intersticiais. Devem também ser consideradas as imperfeições externas,

⁸ Note-se que a análise foi feita para uma partícula monodomínio, desconsiderando as interações com o resto das partículas do material.

⁹ O “fanning” considera uma cadeia de esferas onde a interação entre elas é somente magnetostática.

relacionadas com a superfície do grão. Só deste modo é que se pode achar uma explicação para o fato de H_C ser bem menor que H_A .

Nos ímãs baseados em elementos de terras raras, onde a interação spin-órbita é um mecanismo determinante na alta anisotropia, o mecanismo pela inversão da magnetização vai ser determinado pela nucleação ou pelo aprisionamento das paredes de domínios. Estes mecanismos têm sua origem nos defeitos que se encontram dentro do grão, os quais são capazes de nuclear ou aprisionar as paredes de domínio. Acontece que o tamanho de grão na microestrutura do ímã é muito maior que o tamanho estimado de um monodomínio. Graças às imperfeições dos grãos, pode-se nuclear paredes ainda que um campo desmagnetizante apreciável esteja presente [7]. Estes defeitos não só levam em conta os defeitos cristalográficos ou de impurezas, mas também os defeitos magnéticos, pois pode haver diferentes valores de K dentro do grão.

Como o mecanismo de nucleação, freqüente nos ímãs de REFeB, se deve ao fato que o movimento das paredes se dá de maneira livre dentro do grão, é necessário bloquear o movimento destas paredes na fronteira do grão. Caso contrário, só uma parede nucleada dentro do grão poderia inverter a magnetização do ímã, o que geraria uma baixa coercividade. Nestes ímãs os valores da susceptibilidade em baixos campos são muito grandes.

Pode acontecer a presença de heterogeneidades magnéticas no interior do grão, em especial diferentes valores de K , por exemplo, nos ímãs de $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$. Devido a estas heterogeneidades a parede não pode se movimentar livremente dentro do grão e fica aprisionada nestes sítios, um fenômeno conhecido como "pinning". Assim, qualquer outra inversão da magnetização fica pouco provável. Neste caso a susceptibilidade para baixos campos é muito pequena.

A partir da equação de Brown para o campo coercivo, vários modelos foram propostos com a finalidade de explicar os valores da coercividade nos ímãs de RE-Fe-B. Estes modelos abordam a problemática de qual destes mecanismos determina a ocorrência de um processo de inversão da magnetização. Estes modelos estudam, por diferentes vias, a relação entre o raio do domínio invertido e o campo

desmagnetizante. Destes modelos, os mais difundidos e mais modernos são o modelo de Kronmüller e colaboradores [30, 31, 32, 33, 34, 35] e o modelo de Givord e colaboradores [36, 37, 38, 39, 40].

O modelo de Kronmüller enfatiza fortemente o papel da microestrutura na análise dos mecanismos envolvidos no processo de desenvolvimento de coercividade nos ímãs de Nd-Fe-B. Eles partem da expressão de Brown e propõem para a coercividade a seguinte equação

$$H_c = \alpha(T)2K_1/\mu_0M_s - N_{eff}M_s,$$

onde $\alpha(T)$ é o fator que leva em conta a microestrutura, e N_{eff} é um coeficiente que considera os efeitos dos campos desmagnetizantes locais.

O fator $\alpha(T)$ é considerado como a combinação de outros dois parâmetros microestruturais, α_k e α_ψ ; o primeiro depende da natureza e do tamanho do defeito e o segundo relaciona-se com o grau de desalinhamento dos grãos do ímã. Assim, se conclui, em comparação com resultados experimentais que o mecanismo mais favorável é a nucleação. Estes parâmetros microestruturais aparecem relacionados com as constantes de anisotropia, K_1 e K_2 , a qual não são desprezíveis no caso dos ímãs de Nd-Fe-B a temperatura ambiente. Para as temperaturas próximas ou abaixo da temperatura de reorientação de spin (T_S) a constante K_2 pode não ser levada em conta.

Por sua vez o modelo de Givord estuda o fenômeno de viscosidade magnética¹⁰ em ímãs, e considera que, para que ocorra a inversão da magnetização, tem que ter sido dado determinados saltos (ativados termicamente) nas barreiras de energia que devem ser transpostas para que tenha lugar esta inversão.

Givord e colaboradores [36, 37, 38, 39, 40] propõem que a inversão da magnetização requer uma barreira de energia dada por

¹⁰ Levando em consideração que os ímãs permanentes são sistemas magneticamente metaestáveis, pode-se observar fenômenos dependentes do tempo, como é o caso da magnetização num ferromagneto saturado, ao qual se aplica um campo inverso constante. Neste caso se observa que a magnetização decresce com o tempo, ainda que o campo permanecer constante. Este fenômeno é conhecido como viscosidade magnética.

$$E = E_0 - H(\partial E/\partial H)_T,$$

onde o termo E_0 é a barreira de energia intrínseca, e o termo $H(\partial E/\partial H)_T$, representa a energia magnetostática dentro do volume de ativação v . Este volume de ativação pode ser determinado através de medidas do coeficiente de viscosidade magnética S_v .

Na búsqueda da equação para H_C consideram uma amostra no estado de magnetização de saturação, então se trabalha com a energia necessaria para inverter a magnetização numa pequena região, de volume de ativação v , para o qual precisa-se da transpor a barreira de energia E , sob o efeito combinado do campo que esta sendo aplicado e da energia de ativação térmica. Assim aparecera uma parede de dominio a qual precisou de uma energia para a formação. O termo E_0 (a barreira de energia intrínseca) está composto pela contribuição de dois termos: a energia perdida na formação da parede (E_p) e o termo associado com os campos desmagnetizantes.

$$E_0 = E_p - N_{eff} 4\pi M_s^2 v$$

onde $E_p = \gamma s$: γ é a energia por unidade de área utilizada na formação da parede de superfície s .

Então, eles acharam uma expressão para o calcular H_C dada por:

$$H_C = \alpha \frac{\gamma}{M_s v^{1/3}} - N_{eff} 4\pi M_s - 25S_v, \text{ onde } \alpha \text{ é uma constante.}$$

A forma da expressão é similar à proposta feita por Brown. Neste caso a constante de anisotropia K , envolve K_1 e K_2 , e a diferença para o modelo de Kronmüller encontra-se no fato de que a constante de anisotropia não está localmente reduzida ao volume de ativação, e que encontra-se influenciada por a constante de anisotropia do grão.

1.2 Fases Magnéticas Reportadas nos Sistemas RE-Fe, RE-Fe-B e RE-Fe-C (RE = Pr, Nd).

O estudo das fases secundárias se iniciou ao analisar as transformações que ocorrem na microestrutura do ímã de Nd-Fe-B com o tratamento a 600°C logo após o processo de sinterização, o qual leva a um aumento no valor da coercividade destes materiais. Devido à proximidade entre as temperaturas nas quais é feito o recozimento no processo de obtenção do ímã de Nd-Fe-B e a temperatura de fusão do eutético Nd-Fe, o qual é 627°C [41], decidiu-se estudar a fase η (aquela que aparece na microestrutura da liga no estado bruto de fusão e que recobre os grãos da fase ϕ). Assim, alguns autores sugeriram que as eventuais fases que podiam se formar na fase η e as transformações com o tratamento a 600°C, eram aspectos que deveriam ser estudados com a finalidade de compreender o aumento no valor da coercividade, por exemplo, nestes ímãs.

Existem duas maneiras diferentes de estudar o produto da solidificação do líquido residual. Uma delas é utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), mas devido ao fato que as frações volumétricas destas fases, no ímã, são muito pequenas, os resultados não são muito representativos. Além deste problema, os resultados de TEM mostraram a presença de um grande número de fases na região intergranular, o que dificulta ainda mais os estudos. Outra maneira de estudar a região intergranular é a través do uso de ligas com a composição aproximada à da fase líquida na temperatura de sinterização. Assumindo que os resultados assim obtidos são muito similares aos que seriam obtidos no estudo de um ímã, teremos uma fração volumétrica muito maior e será possível medir suas propriedades.

O estudo por TEM permite falar de dois tipos de fase η diferentes quanto à sua estrutura e composição [8, 42]. Uma delas possui estrutura cristalina f.c.c, com $a = 0.52$ nm e composição aproximada 75 at.% Nd e 25 at.%Fe, e a outra possui estrutura hexagonal compacta (d.h.c.p.) com $a = 0.39$ nm, e $c = 0.61$ nm e composição aproximada 95 at% Nd e 5 at% Fe.

Mesmo antes do descobrimento do Nd-Fe-B, já se sabia da existência de valores de altos campos coercivos ($\approx 4,3$ kOe) em ligas com alto conteúdo de Nd no sistema Nd-Fe (Nd- 7%Fe) [43]. Então, antes de começar a falar das fases ternárias, vamos dar uma olhada nas fases que podem estar relacionadas com nosso trabalho no sistema binário Nd-Fe.

1.2.1 Sistemas $RE_{100-x}Fe_x$ ($RE = Pr, Nd$).

O diagrama de fases do sistema binário Nd-Fe foi relatado em 1965 por Terekhova e colaboradores [11]. Nele aparece só uma fase estável, a fase Nd_2Fe_{17} , esta fase tem estrutura romboédrica e $T_C = 55^\circ C$. [41, 44, 45, 46, 47]. Ela possui baixa anisotropia magnetocristalina, embora tenha elevado valor de momento magnético. Outra fase, a $NdFe_2$, de simetria cúbica, aparece mas é obtida em condições experimentais muito específicas tais como altas temperaturas e pressão [11, 48]. Taylor e colaboradores observaram propriedades magnéticas consideráveis, para o sistema amorfo das ligas binárias de Nd-Fe, e T_C no intervalo entre -70 e $130^\circ C$ [49]. Também Alperin e colaboradores [50] relatam uma T_C de $92^\circ C$ para a liga amorfa $NdFe_2$.

No ano 1986 Stadelmaier relatou a existência da fase $NdFe_{5+x}$, como estável neste sistema [51]. No sistema binário Pr-Fe, só aparecem as fases estáveis Pr_2Fe_{17} e $PrFe_2$ [52].

Em 1982 Croat relata uma fase metaestável desconhecida em ligas de composição $RE_{40}Fe_{60}$, para $RE = Nd, Pr$, obtidas mediante a técnica de “*melt-spinning*” [53]. No caso de $RE = Nd$, valores de $H_C = 10$ kOe (796 kA/m) e $T_C = 229^\circ C$ foram relatados. O motivo do alto valor do campo coercivo foi atribuído à formação de uma microestrutura amorfa ou nanocristalina, devido ao método de obtenção utilizado. Em 1986 Sagawa e colaboradores obtém uma fase b.c.c, magneticamente mole, com T_C no intervalo de $130-180^\circ C$, em amostras nanocristalinas de Nd-Fe e Nd-Fe-B obtidas mediante o mesmo método utilizado

por Croat [54]. Coey (1987) encontrou no eutético de ligas, no estado bruto de fusão, a fase ferromagnética à temperatura ambiente, $\text{Nd}_6\text{Fe}_{23}$ [55].

Em 1988 Schneider e colaboradores observaram altas coercividades, valores de $iH_C = 4.0\text{-}5.0$ kOe, para ligas de composição $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ no estado bruto de fusão [56]. Os valores do campo coercivo foram associada com a formação de uma fase metaestável com $T_C = 245^\circ\text{C}$. Esta fase foi denominada como A_1 , a qual se apresenta finamente dispersa em uma matriz de terra rara. Resultados similares foram obtidos por Hadjipanayis e colaboradores na liga $\text{RE}_{73}\text{Fe}_{27}$ com $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Pr}$ no estado bruto de fusão [57].

Com relação à instabilidade térmica da fase A_1 Schneider diz que, depois do tratamento térmico durante 24 h na temperatura de 600°C , A_1 se transforma em uma fase estável, denominada inicialmente A_2 , com T_C de 230°C [58, 59]. Estudos posteriores desenvolvidos por um grupo de pesquisadores do LMM-IFUSP, identificaram a fase A_2 como $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ [60, 61]. Uma nova versão do diagrama de equilíbrio do sistema binário apareceu então no ano 1990, dada por Landgraf e colaboradores [62].

Nesse mesmo ano Liao e colaboradores [63] relatam a formação de três fases a partir de ligas amorfas obtidas via solidificação rápida no sistema Nd-Fe:

- (i) a fase $\text{Nd}_6\text{Fe}_{23}$, de baixos valores de campo coercivo e $T_C = 242^\circ\text{C}$,
- (ii) uma fase fcc formada por Nd e Nd- γ , e
- (iii) aquela que foi apresentada por Cannon e colaboradores: a fase NdFe_2 [48].

Yang e colaboradores [64, 65] apresentam a formação da fase NdFe_7 com estrutura cristalina romboédrica, partindo da obtenção de uma liga NdFe_2 via solidificação rápida, com T_C entre 230 e 235°C . Para as amostras tratadas termicamente em vácuo a 600°C , se relatam as fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ e uma fase rica em Nd com T_C entre 240 e 245°C .

Sánchez e colaboradores [66] estudaram o intervalo em que aparece a fase A_1 utilizando os resultados das propriedades magnéticas medidas nos sistemas RE_{100} .

$x\text{Fe}_x$ com $2.5 \leq x \leq 35$ para RE= Nd e $2.5 \leq x \leq 40$ é RE= Pr [66, 67, 68, 69]. Em sua Tese de Doutorado [14], Sanchez apresenta a formação da fase A_1 , como fase magnética única, no sistema binário Nd-Fe, para as concentrações no intervalo $2.5 \leq x \leq 20$. Os valores de iH_C concordam com os relatados por outros autores [10] para a fase A_1 . Para as concentrações acima de $x= 25$, A_1 coexiste com a fase primária $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$

No sistema $\text{Pr}_{100-x}\text{Fe}_x$ a presença da fase A_1 como fase magnética única ocorre no intervalo de composições $2.5 \leq x \leq 20$ com a diferença que no caso anterior a T_C não é constante e varia desde 182°C até 225°C para as concentrações $x \leq 15$. Acima deste valor a T_C permanece constante. Neste sistema, no intervalo de concentrações $22.5 \leq x \leq 27.5$, o máximo de Hopkinson, característico da fase A_1 , não é observado, embora continue aparecendo a transição em 225°C . Uma outra transição, em torno dos 200°C , é encontrada e é identificada como Pr- A_2 . Para as concentrações $30 \leq x \leq 40$, A_1 coexiste com outra fase com $T_C= 10^\circ\text{C}$ identificada como $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.

Os valores do campo de anisotropia para as fases Nd- A_1 e Pr- A_1 à temperatura ambiente são 19.5 kOe (1.55 MA/m) e 18.3 kOe (1.46 MA/m), respectivamente. Com relação as características estruturais de Nd- A_1 . Noziers relata que se trata de uma fase amorfa ou nanocristalina [13].

As pesquisas não só se dedicaram a estudar o sistema binário. Ligas de composição ternária também foram estudadas, tendo em conta que nos ímãs sinterizados de NdFeB as regiões intergranulares são o resultado da solidificação do líquido rico em Nd durante o processo de sinterização. Assim foram feitas ligas com os elementos Nd-Fe-B, com altos conteúdos de Nd. O estudo estendeu-se também para o sistema com Pr, como elemento de terra rara.

1.2.2 Ligas ternárias RE-Fe-B (RE = Pr, Nd).

1.2.2 a) Ligas ricas em Fe e ligas ricas em terra rara.

Segundo Schneider [12], o líquido residual em contato com a fase magnética principal do ímã de NdFeB (fase ϕ) durante a etapa de sinterização tem por composição aproximada $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, o que faz que essa seja a composição mais estudada por diferentes autores [70, 71]. As conclusões mais importantes destes trabalhos são:

a) No estado bruto de fusão, A_1 aparece como fase magnética principal [61]. De acordo o relatado por [13, 14], uma outra fase com $T_C = 292^\circ\text{C}$ aparece com uma menor contribuição ao momento magnético da liga, nomeada como A_3 .

b) Logo após tempos de tratamento curtos a 600°C , a fase A_1 se transforma na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, diferentemente do que acontece no sistema binário $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, onde se forma a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ [61]. Foi a partir deste resultado que se sugeriu que a existência da fase A_1 em interação com a fase principal ϕ , junto com a dissolução da fase A_1 com este tratamento, poderia ser levada em consideração entre os fatores que contribuem para o incremento do campo coercivo com o tratamento térmico de pós-sinterização nos ímãs de Nd-Fe-B. O estudo posteriormente se estendeu ao sistema $\text{Pr}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ por Neiva e colaboradores, onde os resultados obtidos foram similares [72, 73]. Neste sistema, Neiva sugere que a fase A_3 , que ele chama de A_3' , seja uma modificação monoclinica da fase ϕ [73].

Na tabela 1.1 apresentamos um resumo das fases magnéticas observadas nas ligas do sistema ternário RE-Fe-B com RE= Nd, Pr e que de alguma maneira encontram-se relacionadas com a fase A_1 . Nesta tabela listamos o estado térmico da amostra, a temperatura de Curie e os valores do campo coercivo obtidos para cada uma das fases.

A característica principal destas ligas é que a fase A_1 se precipita na fusão, e transforma-se na fase $RE_2Fe_{14}B$ logo após o tratamento térmico a 600°C . Nessa condições a formação da fase RE_2Fe_{17} não foi observada.

Tabela 1.1 Fases estáveis e metaestáveis observadas em ligas no estado bruto de fusão e tratadas termicamente nos sistemas RE-Fe-B, com RE= Nd e Pr. Legenda: h, horas de tratamento (*1.0 kOe = 79.6 kA/m)

Composição	Tratamentos Térmicos (h/T $^\circ\text{C}$)	T _C (°C)	Fases identificadas	μ_{Hc} (kOe)*
Nd ₈₀ Fe ₁₅ B ₅	Bruto de fusão	244, 292	$A_1^{[b,c,e]}$, $A_3^{[c]}$	3.9 ^[a]
	2h/600°C	310	$\phi^{[a,e]}$	14.1 ^[a]
	24h/600°C	310, 283	$\phi^{[a,e]}$, $A_3^{[a,e]}$	13.1 ^[a]
Nd ₄₀ Fe _{53.5} B _{6.5}	Bruto de fusão	247, 290, 314	A_1 , A_3 , ϕ	—
	2h/600°C	287, 309	A_3 , ϕ	—
Nd ₂₀ Fe _{73.5} B _{6.5}	Bruto de fusão	235, 282, 306	A_1 , A_3 , ϕ	—
	2h/600°C	307	ϕ	—
Nd ₂₁ Fe _{73.5} B _{5.5}	Bruto de fusão	248, 291, 313	$A_1^{[c,d]}$, $A_3^{[d]}$, $\phi^{[c,d]}$	—
Nd ₁₆ Fe ₇₆ B ₈	Bruto de Fusão	290, 312	A_3 , ϕ	—
Nd ₁₆ (Fe _{0.9} Al _{0.1}) ₇₆ B ₈	Bruto de Fusão	170, 247	A_1 , ϕ	—
Pr ₈₀ Fe ₁₅ B ₅	Bruto de fusão	225, 264	A_1 , A_3'	8.9 ^[f] ; 3.4 ^[g]
	2h/600°C	264, 290	A_3' , ϕ	15.8 ^[f] ; 10.7 ^[g]
	24h/600°C	264, 289	A_3' , ϕ	6.4 ^[f]

^aG. Schneider, et al., 1988 [12]; ^bG. Schneider, et al., 1989 [10]; ^cJ.P. Nozieres, 1990 [13]; ^dJ.L. Sánchez, et al., 1994 [15]; ^eG. Schneider, et al., 1989 [18]; ^fA.C. Neiva, et al., 1990 [72]; ^gJ.L. Sánchez, et al., 1997 [74].

Outras fases, como as fases A_3 e A_3' , formam-se desde a etapa de fusão e continuam presentes mesmo depois do tratamento térmico, o que reflete um caráter estável. Segundo se relata [14, 73] o efeito destas fases no valor da coercividade da liga é secundário.

Na literatura consultada não se encontrou um diagrama de fase para o sistema Pr-Fe-B, mas existe a caracterização cristalográfica e magnética de três fases observadas no sistema RE-Fe-B, com RE= Nd, Pr:

- a) a fase ϕ ($\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), grupo espacial $P4_2/mnm$, [75, 76];
- b) a fase η ($\text{RE}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$), grupo espacial $I4/mmm$ para os átomos de RE, os átomos de Fe-B pertencem ao grupo espacial $P4_2/ncm$, [77];
- c) a fase ρ ($\text{RE}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$), grupo espacial R-3m [78, 79], o composto cristaliza em estrutura romboédrica tipo $\text{Pr}_5\text{Co}_2\text{B}_6$.

A fase $\text{RE}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ é obtida por melt-spinning e pouco citada [80, 81].

Na liga $\text{Nd}_{21}\text{Fe}_{73.5}\text{B}_{5.5}$ no estado bruto de fusão, além da fase ϕ , observou-se a presença de outras duas fases com $T_C = 248^\circ\text{C}$ e $T_C = 291^\circ\text{C}$, [13, 14]. Também no caso da liga $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, se observa uma fase com $T_C = 291^\circ\text{C}$. O fato de a fase A_1 não ter sido detetada nesta liga pode estar relacionado à pequena quantidade de terra rara que possui a liga e a fração volumétrica da fase η seja muito menor.

No estudo feito nas ligas $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76}\text{B}_8$ com $0.10 \leq x \leq 0.15$, por nosso grupo em Havana, [15], se observou uma pequena transição a 180°C , que corresponde a uma fase minoritária. Nozières também observa esta transição em liga para ímãs de Nd-Fe-B com adição de 3 % de Al [13]. Com o tratamento térmico, esta fase desaparece e foi identificada como A_1 com alguns Fe sendo substituídos por Al.

1.2.3 Sistema RE-Fe-C (RE = Pr, Nd) .

No composto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ o boro admite ser completamente substituído pelo carbono dando lugar à família isomorfa $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$. Esta fase pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$. Na figura 1.2 mostra-se a célula tetragonal do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, só bastaria trocar os átomos de boro por átomos de carbono, para ter, assim, a estrutura do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$. Os parâmetros da rede no caso deste composto¹¹ são $a = 8,83 \text{ \AA}$ e $c = 12,03 \text{ \AA}$ [82, 83].

¹¹ Valores similares foram achados para o caso de Pr, [7]

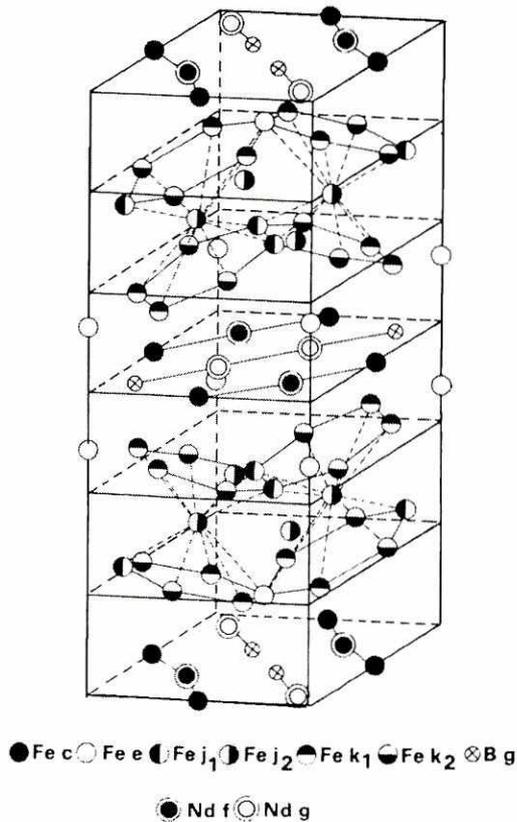


Fig.1.2 Célula tetragonal do composto $Nd_2Fe_{14}B$.

A fase $Nd_2Fe_{14}C$ tem $T_C = 262^\circ C$, $H_a = 80$ kOe (maior que o $Nd_2Fe_{14}B$) e a reorientação de spin tem lugar em $T_S = 120K$, ($-153^\circ C$) [83]. No caso da liga $Nd_{13.5}Fe_{79.6}C_{6.9}$, obtida pelo prensado à quente a partir do pó nanocristalino, o campo coercivo tem valores de 10 kOe (795 kA/m) e uma magnetização remanente de 7.2 kG (0.72 T) [84]. A formação da fase 2-14-1 tem lugar na faixa de temperaturas entre $830^\circ C$ e $890^\circ C$ durante 21 dias de tratamento térmico [85]. Esta temperatura pode diminuir para $700^\circ C$ em precursores obtidos a partir da técnica de melt-spin [86].

Estudos feitos por Liu e Stadelmaier em ligas de $RE_2Fe_{14}X$ (com $RE=Nd_xDy_{1-x}$, $X= B, C$ ou B_xC_{1-x}) [87] mostraram que o alto valor de 12 kOe para o campo coercivo podia ser obtido para a composição ótima sem necessidade de utilizar o complicado processo de pulvimetalurgia. Por outra parte, Van Mens e colaboradores mostraram o valor de 27,5 kOe para o campo coercivo em amostras de $Dy_{13}Fe_{80}C_7$ no estado bruto de fusão. A liga é constituída por partículas monodomínio de $Dy_2Fe_{14}C$ [88]. Segundo Stadelmaier e Liu, o desenvolvimento

de altos valores do campo coercivo neste sistema é devido ao tamanho da célula, o qual é de aproximadamente $1\mu\text{m}$ [87, 89].

Mesmo assim, as propriedades intrínsecas e extrínsecas do sistema $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ não têm sido tão estudadas como no caso do boro. Um motivo importante é a dificuldade da sua obtenção como fase principal para as terras raras mais leves. Neste caso, a formação da fase ϕ com carbono acontece à temperaturas relativamente baixas e em um intervalo estreito de temperaturas e, por isto, precisa de tratamentos térmicos longos. Além disso, Sui e colaboradores chamam a atenção para o fato de não aparecer no diagrama ternário de equilíbrio de fases, para a temperatura de formação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, uma fase líquida adjacente, e isto é mais um fator que torna difícil a formação deste composto [90].

A adição de boro e cobre pode acelerar a formação da fase $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, para os elementos de terra rara leves como Nd, Pr [87, 91]. A troca de pequenas quantidades de Fe por Mn [85, 92] diminui o limite da temperatura de formação da fase $\text{RE}_2(\text{FeM})_{14}\text{C}$ para os elementos mais leves de terra rara como Ce, Pr e Nd.

As fases conhecidas nas ligas de Nd-Fe-C [90] consistem em: Nd_2C_3 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ [93, 94], $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{C}_4$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$, NdFeC [86], e os compostos NdC_2 , Nd_4FeC_6 relatados por Grieb [95, 96], e que veremos a seguir.

Grieb estudou o diagrama de equilíbrio ternário na formação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$. Ainda que seus trabalhos estejam enfocados na obtenção de ímãs permanentes, acharam resultados verdadeiramente interessantes: a fase ϕ não aparece nas amostras no estado bruto de fusão. A formação dela tem lugar por reação peritética similar ao sistema RE-Fe-B, mas as relações de fases observadas no sistema Nd-Fe-C são diferentes às observadas nesse sistema (figura I.2); neste sistema se formam os carbetos NdC_2 , Nd_2C_3 e Nd_4FeC_6 , os quais são altamente corrosivos e podem levar à destruição da liga; neste trabalho se relata pela primeira vez, a formação de uma fase ternária ferromagnética, estável com anisotropia uniaxial, denominada fase λ . A fase λ é estável a temperaturas entre 600 e 700°C e possui uma relação Fe:Nd aproximada de 3:2 com conteúdo de C menor de 10 %at.

Outros dados, por exemplo, grupo espacial, temperatura de Curie, campo coercivo, etc, não são relatados.

Na figura 1.3, apresentamos uma projeção da superfície líquida do diagrama de equilíbrio relatado por Grieb [96] para o sistema Nd-Fe-C onde aparecem sublinhadas as fases primárias. Pode-se ver que este é um sistema dominado pela cristalização primária de fases binárias. Diferentemente do sistema Nd-Fe-B, a fase ϕ não aparece como uma fase primária. Só para altos conteúdos de Nd pode-se observar a precipitação das fases ternárias nomeadas como χ e ϕ , as quais formam-se a partir do líquido.

Um corte do diagrama de equilíbrio mantendo a relação Fe:C constante em 14:1 se apresenta na figura 1.4. Pode-se notar para baixas temperaturas e num intervalo curto de concentrações, a formação da fase ϕ junto com outras fases tais como Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e χ . No trabalho Grieb ressalta o caráter altamente corrosivo da fase χ e também o fato que a fase 2-14-1 se forma mediante uma reação peritética no estado sólido. Se relata também, a formação da fase λ para temperaturas em torno dos 750°C . A fase ϕ não está em equilíbrio com nenhuma fase líquida para qualquer intervalo de temperatura.

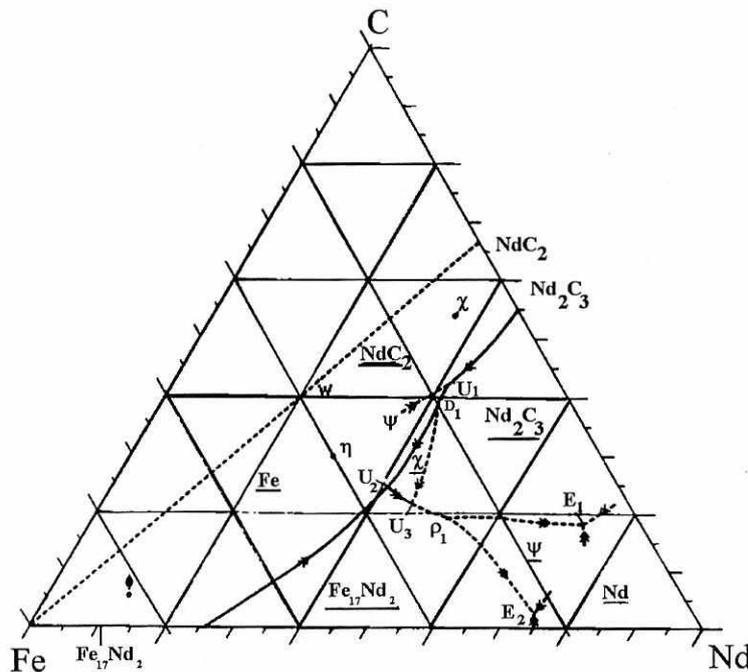


Fig. 1.3. Projeção da superfície líquida do diagrama de equilíbrio Nd-Fe-C. As fases primárias aparecem sublinhadas. Tomado de [96].

Uma das técnicas utilizada na obtenção de imãs com partículas pequenas (nano-estruturais ou nano-cristalinas) é o conhecida por “*Mechanical Alloying*”. Mao e colaboradores relatam as transformações de fases que ocorrem nas ligas Sm-Fe-C obtidas por esta técnica [97].

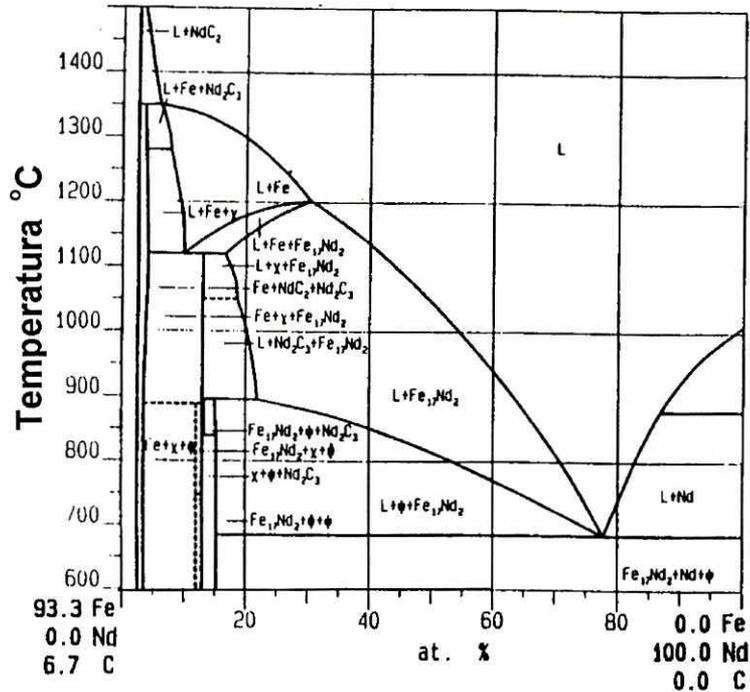


Fig.1.4. Diagrama de equilíbrio do sistema Nd-Fe-C mantendo a razão Fe:C constante em 14:1. Tomado de [96].

Siu e colaboradores estudaram as fases que se formam em ligas obtidas por “*Mechanical Alloying*” com relação estequiométrica Nd-C para o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ [90]. As ligas estudadas foram: $\text{Nd}_y\text{Fe}_{100-1.5y}\text{C}_{0.5y}$ (com $12 \leq y \leq 17$), $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{84-m}\text{C}_m$ (com $7 \leq m \leq 18$) e $\text{Nd}_n\text{Fe}_{92-n}\text{C}_8$ ($12 \leq n \leq 17$). Neste trabalho, eles conseguem formar a fase 2-14-1 por duas vias, uma pela reação de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}_x$ com compostos Nd-C e a outra pela reação do α -Fe com Nd_2C_3 . Para determinadas composições o limite de temperaturas de formação da fase 2-14-1 pode-se estender até 1000°C . Um valor de campo coercivo de 7.5 kOe foi obtido na liga $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75.8}\text{C}_{8.2}$, logo após do tratamento térmico a 900°C . Yang e colaboradores relatam os valores de: $\mu\text{H}_C = 18$ kOe, $B_r = 6,3$ kG e o máximo do produto de energia $(\text{BH})_{\text{max}} = 700 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ para fitas do composto $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{77}\text{C}_8$, obtido pela a técnica de “*Melt-Spinning*”. Estes valores aumentam ao substituir-se o C por

pequenas quantidades de B obtendo para o composto $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{77}\text{C}_6\text{B}_2$ os valores de $\mu\text{H}_C = 20$ kOe, $B_1 = 6,9$ kG e $(\text{BH})_{\text{max}} = 890 \times 10^3$ erg/cm³ [98]. Segundo Yang, a incorporação do boro acelera a formação da fase 2-14-1 e a substituição do Nd por Dy aumenta o valor do campo coercivo. Recentemente eles também estudaram a formação da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ por esta técnica, a partir dos compostos $\text{Pr}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{77}\text{C}_6\text{B}_2$ e $\text{Pr}_{14}\text{DyFe}_{77}\text{C}_6\text{B}_2$, encontrando valores de campo coercivo de 22 kOe e 19,2 kOe respectivamente à temperatura ambiente [99].

Capítulo 2:

Materiais e Métodos.

2.1 Preparação De Amostras.

Os sistemas estudados por nós foram:

- $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com $0,85 \leq x \leq 1,00$; para RE= Nd, Pr.

- $RE_{95-x}Fe_xC_5$ com $15 \leq x \leq 65$; para RE= Nd, Pr.

Durante o trabalho sintetizaram-se também outras ligas cujo estudo foi de utilidade para entender melhor o comportamento destes sistemas. Estas foram: a) $RE_{85-x}Fe_{15}C_x$ com $15 \leq x \leq 45$; para RE= Nd, e; b) $RE_5Fe_2(B_{1-x}C_x)_6$ com $x= 0,0; 0,5, e 1,0$; para RE= Nd, Pr (ver apêndices 3 e 4)

As amostras foram preparadas por fusão a arco elétrico, sob atmosfera controlada de argônio de alta pureza (qualidade UP, 99.999 %, da AGA). Com este fim, foi utilizado um forno a arco da CENTORR Assoc. Inc. modelo 5TA, que possui um volume interior de aproximadamente 150 cm^3 . Este é alimentado por uma fonte de baixa tensão e corrente variável (40-80 V; 0-400 A).

A procedência e pureza das matérias-primas utilizadas aparece na tabela 2.1. Antes de serem fundidas elas foram limpas mecanicamente até eliminar todo resto de óxido ou óleo. A massa das ligas preparadas foi de 1g. Antes de cada fusão a câmara do forno foi evacuada até uma pressão de 10^{-5} mbar, e lavada com argônio de alta pureza; este processo foi feito, no mínimo, três vezes antes de deixar a atmosfera de argônio utilizada durante a fusão. Para conseguir uma homogeneidade razoável na composição e na microestrutura do estado bruto de fusão, as amostras foram fundidas três vezes. A perda de massa por evaporação durante o processo completo foi menor em 1% em peso.

Os tratamentos térmicos foram feitos num forno tubular resistivo comandado por um controlador PID de construção própria. A estabilidade da temperatura foi de $\pm 1^\circ\text{C}$; esta foi verificada periodicamente durante o tratamento mediante um termômetro digital da Omega Engineering Inc., modelo 2168, acoplado a um termopar de Pt, Pt-10%Rh.

Tabela 2.1. Procedência e grau de pureza das matérias primas utilizadas na preparação das ligas.

Elemento	Pureza	Forma	Procedência
Nd	99.9 %	Lingotes	Aldrich Chem. Co
Pr	99.9 %	Lingotes	Aldrich Chem. Co
Fe	99.95 %	Eletrolítico	Aldrich Chem. Co
B	99.4 %	Pedaços	Ventron
C	99.98 %	Pedaços	Ventron

Os tratamentos térmicos foram feitos num tubo fechado de quartzo sob atmosfera controlada de argônio de alta pureza (qualidade UP, 99.999 %, da AGA). Para serem tratadas termicamente, as amostras foram embaladas com folhas de tântalo e colocadas dentro do tubo. Antes de inicializar cada tratamento o tubo foi evacuado repetidamente até uma pressão de 10^{-5} mbar, e lavado com argônio de alta pureza. Os tratamentos foram a 600°C por duas horas e após resfriados bruscamente em água à temperatura ambiente.

2.2. Técnicas de Caracterização.

2.2.1 Magnetometria vibracional: medidas de magnetização e susceptibilidade DC.

O magnetômetro de amostra vibrante, ou VSM¹ foi desenvolvido entre 1956 e 1959 por Simon Foner do *Massachusetts Institute for Technology*. Trata-se de um instrumento bem versátil que permite medir o momento magnético de uma substância em função do campo magnético aplicado e da temperatura. Isto faz com que hoje em dia seja um dos instrumentos mais usados com essa finalidade nos laboratórios de pesquisa. Nós utilizamos o VSM comercial modelo 4500 fabricado pela *Princeton Applied Research Instruments (EG&G PARC)*. A console principal tem incorporadas as funções de controle da temperatura e campo. O sistema utiliza um eletroímã fabricado pela *Walker Scientific Inc.*, que vem alimentado por uma fonte de corrente direta variável de até 100 A. Este fornece um campo uniforme máximo no entreferro de 10 kOe. Superposto às peças polares encontra-se o sistema de bobinas sensoras do sinal senoidal induzido pela amostra (que é proporcional ao seu momento magnético). Um transdutor eletromecânico, alimentado por um gerador de frequência senoidal, à 82 Hz, produz a vibração da haste porta-amostra perpendicular ao campo magnético. O equipamento tem uma sensibilidade máxima, em momento magnético, de 5×10^{-6} emu. Para a calibração em momento magnético foi utilizada uma amostra padrão de Ni recomendada pelo fabricante. O campo magnético aplicado à amostra, é medido mediante uma sonda de Hall.

Para as medidas do ciclo de histerese as amostras foram cortadas na forma de paralelepípedos compridos (comprimento: 5mm; largura: 1mm; altura: 1mm) e o campo magnético foi aplicado ao longo o eixo maior para diminuir o valor do campo de desmagnetização. Os ciclos foram registrados dinamicamente com uma velocidade de 400 Oe/min.

¹ A sigla VSM corresponde à abreviatura em inglês de *Vibrating Sample Magnetometer*, e, por comodidade, vai ser usada por nós ao longo de todo o texto.

Nosso sistema dispõe do forno modelo 151H pelo qual é possível fazer medidas de momento magnético em função da temperatura entre a temperatura ambiente e 1000K. Por meio de um termopar de chromel-alumel, colocado na cavidade onde vai ser posicionada a amostra, é possível medir a temperatura desta.

2.2.1.a Temperatura de Curie.

Entre as propriedades magnéticas intrínsecas que caracteriza um material temos a temperatura de Curie, T_C .

É por isto que uma das técnicas de maior uso na atualidade, para a determinação das fases magnéticas que formam parte de um material é a análise termomagnético, que a partir de agora chamaremos de TMA¹. É uma técnica muito sensível e permite detetar quantidades menores que 1% em peso de uma fase magnética em outra, ainda que as T_C das fases em questão sejam muito próximas, mas diferentes. O inconveniente desta técnica consiste em não permitir conhecer a composição exata das fases presentes, assim como também se dificulta a determinação da proporção de uma fase com relação a outra, o qual tem que ser feito por métodos indiretos.

A partir da curva de susceptibilidade em função da temperatura é possível determinar as transições na ordem magnética para qualquer material. As medidas de susceptibilidade magnética inicial em função da temperatura, $\chi_o(T)$, sob campo magnético estático para temperaturas acima do ambiente foram feitas no VSM. As curvas, que chamaremos de curvas termomagnéticas, foram determinadas no intervalo entre 25°C e 400°C, para um campo magnético estático de 200 Oe. A velocidade de aquecimento empregada foi de 3°C/min. Para conferir que esta não produzia correntes na T_C , usou-se como padrão amostras de temperatura de Curie conhecida como Ni ($T_C= 358^\circ\text{C}$) e ferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $T_C= 448^\circ\text{C}$).

Numa amostra com várias fases magnéticas, a curva $\chi_o(T)$ mostrará degraus ou quedas da susceptibilidade em torno às temperaturas correspondentes a cada fase. Como

critério prático para a determinação da T_C utilizou-se o mínimo da curva $d\chi_0/dT$ (que deve coincidir com a temperatura do ponto de inflexão de cada degrau).

O critério usado para determinar o valor do campo coercivo numa amostra foi aquele do máximo da derivada da curva de desmagnetização em função do campo no segundo quadrante.

2.2.2 Magnetometria de extração: medidas de magnetização e susceptibilidade AC.

O Laboratório de Magnetismo do IF-UFRJ possui um susceptômetro AC-magnetômetro DC comercial da Serie 7000, modelo 7225, fabricado pela LakeShore. O equipamento está dotado de uma bobina supercondutora, que proporciona campos magnéticos de até 50 kOe e um criostato que permite medir entre 4,2 K e 300 K. O equipamento tem uma sensibilidade máxima, em momento magnético, de 9×10^{-5} emu.

A bobina de campo gera o campo magnético estático axial. Esta é alimentada por uma fonte de DC para as medidas de magnetização e uma fonte AC de amplitude e frequência variáveis para as medidas de susceptibilidade.

As medidas de susceptibilidade AC, χ_{ac} , que se relatam nesta tese correspondem a parte real da susceptibilidade. Foram feitas para um campo magnético de amplitude 0.50 Oe e frequência de 500 Hz.

Os ciclos de histerese medidos entre 4.2K e 300K a partir dos quais se determinaram os valores de μH_C e momento magnético de saturação por unidade de massa, σ_s , foram medidos para um campo máximo de 50 kOe.

¹ Mesmo que tenhamos o cuidado de não usar palavras de outros idiomas na hora de escrever o trabalho, as siglas (TMA) correspondem ao nome em inglês *Termo-Magnetic Analyse*, devido à familiaridade com a bibliografia.

2.2.3 Caracterização microestrutural: preparação metalográfica e microscopia óptica.

A caracterização microestrutural das amostras foi basicamente feita através da microscopia óptica. Esta técnica, além de relativamente rápida e econômica, permite observar as características microestruturais do material com aumento de até 2000. No nosso caso, as observações metalográficas foram feitas num microscópio óptico Olympus, modelo BX60MF, pertencente ao Laboratório de Microscopia Óptica e Preparação de Amostras do Instituto de Metalurgia da COPPE, UFRJ. O equipamento tem acoplada uma câmara digital que permite digitalizar a imagem observada e transferi-la através de uma interface para a tela de um computador.

As amostras foram cuidadosamente lixadas para depois serem polidas com alumina pó e pasta de diamante de 3 μm . Em ambos casos usou-se álcool como agente lubrificante, com o objetivo de evitar ao máximo a oxidação superficial.

2.2.4 Espectroscopia Mössbauer.

O efeito Mössbauer tem sua origem na emissão de radiação gama por um núcleo atômico no estado excitado (fonte) e a absorção ressonante desta radiação sem recuo por parte de outro átomo igual ao primeiro. Uma descrição detalhada deste efeito pode ser encontrada em livros que tratam temas gerais de ressonância, de interações hiperfinas, no nosso caso usou-se o “*The Physical Principles of Magnetism*” [21].

O espectros foram obtidos num espectrômetro convencional, utilizando a geometria de transmissão no regime de aceleração constante. A calibração foi feita com uma folha de ferro natural à temperatura ambiente. A fonte foi de ^{57}Co em uma matriz de Rh com intensidade inicial de 50 mCi.

A densidade superficial do ferro natural utilizado no absorvedor foi 1,5 mg/cm^2 . Esta foi a quantidade mínima utilizada de forma a distribuir homogeneamente o pó e cobrir toda a superfície do porta-amostra sem deixar furos, e garantir, assim, que toda a radiação incidente atravessasse o pó antes de incidir sobre o contador. Todos os

espectros tem mais de milhão de contagens, devido à baixa intensidade das linhas de absorção devido ao alto conteúdo de terra rara que absorve grande quantidade de radiação. Não temos evidências de oxidação durante a medição.

Os ajustes dos espectros foram feitos utilizando-se o Método dos Mínimos Quadrados, com ajuda do programa "MOSFIT".

CAPÍTULO 3:

Análise Magnética e Microestrutural dos Sistemas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ ($RE = Pr, Nd; 0.00 \leq X \leq 1.00$).

3.1 Introdução.

No capítulo 1 revisamos as fases que têm sido relatadas na literatura nos sistemas RE-Fe, RE-Fe-B e RE-Fe-C para RE= Nd,Pr.

Segundo foi descrito, a fase metaestável denominada na literatura A_1 é um eutético fino baseado em terra rara e ferro com composição e estrutura cristalina ainda não determinadas que aparece em ligas binárias e ternárias no estado bruto de fusão. A mesma possui elevada anisotropia magnetocristalina e temperatura de Curie bem acima da temperatura ambiente ($T_C = 245^\circ\text{C}$ para RE= Nd e $T_C = 225^\circ\text{C}$ para RE= Pr). Tratamentos térmicos a 600°C produzem sua decomposição, levando à formação de distintas fases magnéticas dependendo da composição química da liga.

Anteriormente ao presente trabalho nós fizemos um estudo preliminar dos sistemas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ para RE= Nd, Pr, e $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.00 , no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico a 600°C [74, 100, 101, 102]. Do ponto de vista magnético se determinaram as curvas termomagnéticas para temperaturas acima da temperatura ambiente assim como os ciclos de histerese à temperatura ambiente. Como complemento foram feitas observações da microestrutura da liga $RE_{80}Fe_{15}C_5$. Com isto conseguimos ter uma visão geral das fases magnéticas que se formam que possuem T_C acima da temperatura ambiente, cujos resultados estão

resumidos na tabela 3.1. Note-se que somente para as composições extremas ($x = 0.00$ e 1.00) foram feitos tratamentos térmicos a 600°C mais prolongados (16 horas).

Tabela 3.1 Fases ferromagnéticas presentes nas ligas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ em estado bruto de fusão e após o tratamento térmico a 600°C . Tomado de [100, 101, 102].

Composição	Fases ferromagnéticas presentes		
	Bruto de fusão	Tempo de tratamento	
		2 horas	16 horas
$RE = Nd$			
$0.00 \leq x \leq 0.50$	A_1 ($T_C = 245^\circ\text{C}$) e A_3 ($T_C = 293^\circ\text{C}$)	A_3 ($T_C = 280^\circ\text{C}$) e ϕ ($T_C = 312^\circ\text{C}$)	$x = 0.00$ A_3 e ϕ
$x = 0.75$	A_1 ($T_C = 244^\circ\text{C}$)	A_3 e ϕ	-----
$x = 1.00$	A_1 ($T_C = 245^\circ\text{C}$)	2-17 ($T_C = 50^\circ\text{C}$) e D_1 ($T_C = 246^\circ\text{C}$)	2-17 e D_1
$RE = Pr$			
$0.00 \leq x \leq 0.75$	A_1 ($T_C = 225^\circ\text{C}$) e A_3 ($T_C = 265^\circ\text{C}$)	A_3 ($T_C = 260^\circ\text{C}$) e ϕ ($T_C = 284^\circ\text{C}$)	$x = 0.00$, A_3 e ϕ
$x = 1.00$	A_1 ($T_C = 230^\circ\text{C}$)	D_1 ($T_C = 230^\circ\text{C}$)	2-17 ($T_C = 17^\circ\text{C}$) e D_1

Estes trabalhos permitiram estabelecer que nas ligas $RE_{80}Fe_{15}C_5$ o tratamento térmico leva à formação de uma fase magneticamente dura, por nós denominada como D_1 . Ao mesmo tempo surgiram várias interrogações que viraram motivações do presente estudo: é D_1 uma fase ternária estabilizada pelo carbono? Que relação tem com A_1 ? Chama-nos bastante a atenção, o fato de que estas duas possuem elevada coercividade e, portanto, por ser um composto baseado em RE, possuem alta anisotropia magnetocristalina. O outro fato que nos chama a atenção é que as duas possuem T_C

muito próximos. Há vários anos Politano e colaboradores [103] lançaram a hipótese de que a fase estável μ , observada por eles em amostras Nd-Fe-Al e Pr-Fe-Al no estado bruto de fusão e tratadas, não é nada mais que a fase A_1 estabilizada com alumínio. Nestas ligas o Al substitui o Fe observando-se uma diminuição de T_C com o incremento da concentração. Paralelamente, Sánchez e colaboradores [104] chegaram a uma conclusão similar ao estudar magneticamente os sistemas de ligas $RE_{85}(Fe_{1-x}Al_x)_{15}$ (RE=Nd, Pr; $0.00 \leq x \leq 0.70$) no estado bruto de fusão.

As diferenças na composição de fases e propriedades magnéticas das ligas com $0.00 \leq x \leq 0.75$ em relação àquelas com $x=1.00$ nos levou a concluir de que era importante estudar ligas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ (RE= Nd, Pr) com $x=0.85, 0.90, 0.95, 1.00$. Isto permitiria entender melhor as mudanças que ocorrem quando o boro é completamente substituído pelo carbono. As amostras foram analisadas em estado bruto de fusão e tratadas por 2 horas a 600°C . Os resultados são apresentados a seguir.

3.2 Resultados Experimentais e Discussão.

3.2.1- Análise Termomagnética.

3.2.1-a) Sistema $Nd_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$.

A Fig. 3.1a) mostra as curvas termomagnéticas para as ligas $Nd_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com $0.85 \leq x \leq 1.00$ no estado bruto de fusão. Curvas qualitativamente similares foram medidas para amostras com $x=0.00, 0.25$ e 0.75 [101]. Como podemos observar, para todas as curvas a susceptibilidade magnética inicial, $\chi_0(T)$, apresenta uma queda brusca em torno de 245°C que nós atribuímos à fase A_1 . É interessante notar que a queda é precedida de um pico agudo, comportamento que é conhecido na literatura como efeito Hopkinson. O mesmo tem sido relatado, e estudado, para esta fase eutética em ligas binárias $RE_{100-x}Fe_x$ para $2.5 \leq x \leq 20$ e RE= Nd, Pr [66, 67].

Para a fase A_1 o máximo de Hopkinson está relacionado ao fato que as partículas tendem a se comportar como monodomínios no estado termicamente desmagnetizado. O efeito Hopkinson é conhecido para sistemas de partículas onde tem lugar à formação de múltiplos domínios, e a explicação deste efeito deve-se à competição da movimentação das paredes de domínios e anisotropia. O campo aplicado apresenta um valor muito pequeno, muito inferior a metade do campo de anisotropia. Nos sistemas de partículas monodominio, o efeito Hopkinson, foi explicado por Popov e Mikhov.

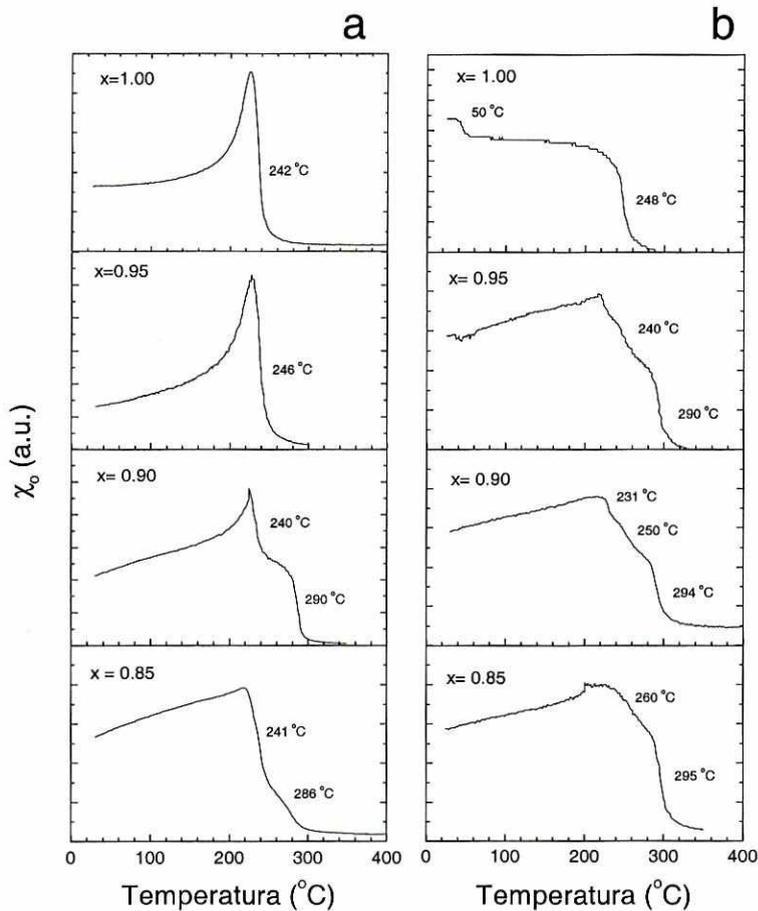


Fig. 3.1 Curvas termomagnéticas das ligas $Nd_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com $0.85 \leq x \leq 1.00$: a) no estado bruto de fusão; b) após o tratamento térmico a 600°C por duas horas.

Popov e Mikhov [105] asumiram o modelo Stoner-Wohlfarth para uma partícula uniaxial monodomínio considerando, como simplificação, a ausência de

efeitos de ativação térmica¹ e calcularam, para um sistema isotrópico de tais partículas, a dependência das curvas termomagnéticas em função do valor do campo aplicado e do campo de anisotropia (representada pelo parâmetro h , ver abaixo). Neste caso a energia reduzida da partícula (adimensional) é:

$$\eta = -\frac{1}{4} \cos 2(\phi - \theta) - h \cos \phi,$$

onde ϕ é o ângulo formado entre a direção da magnetização da partícula (I_s , que não representa a magnetização de saturação) e o campo externo aplicado; θ , é o ângulo que se forma entre o eixo de fácil magnetização e a direção do campo aplicado H (Fig. 3.2), e $h = HI_s/2K_u$. A anisotropia de forma é pequena e, portanto, desprezível frente à energia de anisotropia e K_u é a constante de anisotropia magnetocristalina.

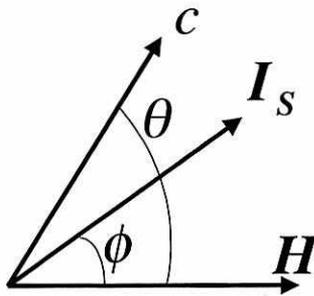


Fig.3.2 Definição dos ângulos entre o campo externo aplicado H , a direção magnetização espontânea, I_s , e o eixo de fácil magnetização, c .

A rotação homogênea do vetor de magnetização espontânea das partículas é governada pela relação entre a densidade de energia de anisotropia magnética e a densidade de energia magnetostática da interação de I_s com o campo externo aplicado, H . Isso é caracterizado pelas dimensões do parâmetro h , o qual é uma função implícita da temperatura: $h = h\{I_s(T), K_u(T)\}$. Para o cálculo da magnetização inicial como função da temperatura, é necessário conhecer $I_s(T)$ e $K_u(T)$. Considera-se que I_s satisfaz a lei $I_s = I(o)(1 - T/T_c)^{1/3}$. Para $K_u(T)$, que nem sempre pode ser determinada experimentalmente, se assume, inicialmente, uma função linear ideal decrescente (em

¹ Isto é, somente consideraram os termos de energia magnetostática e de energia de anisotropia magnetocristalina.

acordo com o comportamento de K_u nos compostos baseados em RE-Fe), comprovaram que esta dependência linear não satisfaz o comportamento de K , assim acharam uma dependência de K com T^3 , que satisfaz o comportamento. Assim, o cálculo mostra como variam as curvas termomagnéticas em função do parâmetro h , o qual vai depender da intensidade do campo magnético aplicado, comportamento satisfeito por A_1 e as ferritas de Ba-M (ver [66], [67]).

A transição secundária que se observa nas curvas termomagnéticas para $x=0.85$ e $x=0.90$, aparece em torno de 290°C . A mesma é associada por nós à presença da fase denominada A_3 [10]. É interessante notar que as temperaturas de Curie de A_1 e A_3 não mudam com a substituição crescente de boro por carbono. Isto sugere que, nas nossas condições experimentais, o carbono não se incorpora a estas fases. Note-se também que a fase A_3 , cuja formação somente tem sido relatada em ligas ternárias, não é detectada na liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ (ou seja, quando o boro é completamente substituído pelo carbono) o que sugere que se trata de uma fase que contém boro. Neiva demonstrou o carácter metaestável desta fase (ela desaparece após as ligas serem tratadas termicamente por 30 dias) [73]. A_3 corresponderia a uma modificação monoclnica da fase ϕ relatada por Bernardi e colaboradores [106]. Esta modificação corresponderia à fase ϕ modificada.

Com o tratamento térmico as curvas mudam qualitativamente mas a fase magnética principal, no caso de $x=1.00$, mantém o valor de T_C (Fig. 3.1b). Para esta concentração, a fase magnética majoritária tem $T_C=248^\circ\text{C}$. Este valor coincide com o anteriormente relatado para D_1 [100]. Acima desta temperatura χ_0 vai praticamente para zero. Para $T=50^\circ\text{C}$ se detecta também uma pequena transição o que é atribuída por nós à formação da fase intermetálica romboédrica Nd_2Fe_{17} [44]. Tratamentos mais prolongados enfatizam a transição, o que indica que sua cinética de formação é mais lenta [100, 101].

Segundo a literatura, a temperatura de Curie para os compostos $Nd_2Fe_{17}C_x$ [78] e $Nd_2Fe_{14}B_{1-x}C_x$ [107], muda com a incorporação do carbono. Para o Nd_2Fe_{17} , que possui a estrutura romboédrica do Th_2Zn_{17} , os átomos de carbono ocupam sítios intersticiais. Isto produz um incremento das distâncias Fe-Fe e, portanto, do volume da

cela. Nestes compostos existe uma competição entre os termos da integral de troca, podendo-se considerar os termos RE-RE, Fe-Fe, e RE-Fe, o primeiro gera um antiferromagnetismo, como foi visto no capítulo 2. O segundo termo diminui, pois as posições entre os átomos de Fe aumenta, assim eles ficam mais perto dos átomos de terra rara e faz que o termo da integral de troca RE-Fe aumente e, conseqüentemente, temos um aumento da temperatura de Curie. Na série $Nd_2Fe_{14}B_{1-x}C_x$ o carbono substitui o boro formando-se uma solução sólida para todas as concentrações de carbono.

É interessante notar que, apesar da presença do carbono nas ligas, no nosso caso nenhuma destas fases apresenta mudanças na temperatura de Curie. Neste sentido é importante considerar os seguintes aspectos: a) a temperatura de tratamento térmico usada é relativamente baixa o que torna difícil a incorporação do carbono; b) a alta reatividade do carbono com o neodímio, que leva à formação de diversos carbetos. No sistema Nd-Fe-C tem sido relatada a formação de NdC_2 , Nd_2C_3 e Nd_4FeC_6 [95, 96]. Esses carbetos são muito corrosivos. A reação dos carbetos de terra rara com oxigênio leva ao aparecimento de buracos na superfície das amostras mesmo que o tempo de exposição ao ar seja relativamente curto. Na seção 3.2.3 serão apresentadas as micrografias destas ligas onde este efeito pode ser observado.

No intervalo $0.85 \leq x \leq 0.95$ as curvas termomagnéticas apresentam diferenças em relação àquelas medidas para $0.00 \leq x \leq 0.75$ e $x=1.00$ (ver 100). Para $0.00 \leq x \leq 0.75$ a fase 2:14:1, com $T_C = 315^\circ C$, é a fase magnética principal enquanto que para $x=1.00$ é D_1 . No entanto, no intervalo $0.85 \leq x \leq 0.95$ a transição com $T_C = 294^\circ C$ (correspondente à fase A_3) é bem definida enquanto que em torno de $245^\circ C$ as variações são grandes e pouco definidas.

3.2.1-b) Sistema $Pr_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$.

As curvas termomagnéticas medidas para as ligas $Pr_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ ($0.85 \leq x \leq 1.00$) aparecem na Fig. 3.3. No estado bruto de fusão (Fig. 3.3a) a transição correspondente à fase magnética principal ocorre em torno a $225^\circ C$, temperatura que concorda com a temperatura de Curie previamente relatada para a fase A_1 neste sistema [100, 102]. As curvas estão, portanto, em boa concordância com as das ligas com $x=$

0.00, 0.25 e 0.75. Para o caso de $x=1.00$ a transição observada para a temperatura de 210°C corresponde à fase A_2 (Pr_5Fe_{17}) [68]. Em contraste com o sistema com Nd, as curvas não apresentam o efeito Hopkinson, o que pode estar relacionado ao fato de as partículas de A_1 serem maiores, como vai ser comprovado, ainda neste capítulo, quando se apresentem as micrografias feitas nestes sistemas.

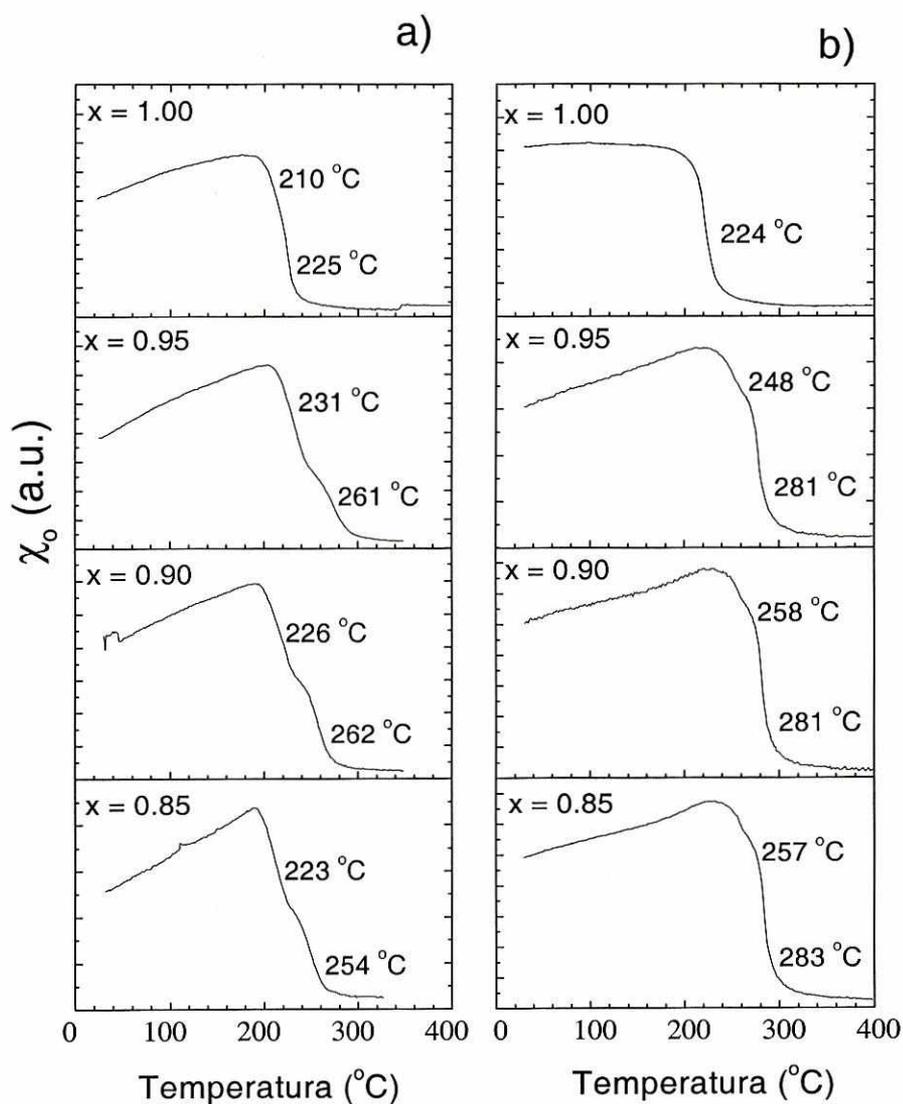


Fig. 3.3 Curvas termomagnéticas das ligas $Pr_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com $0.85 \leq x \leq 1.00$: a) no estado bruto de fusão; b) após o tratamento térmico a 600°C por duas horas.

Por sua vez a transição secundária que aparece entre 254°C e 252°C é associada à fase A_3 [72, 74, 102]. Note-se que esta fase não se forma para a liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$, aspecto que foi também observado para o sistema com Nd.

As temperaturas de Curie das fases A_1 e A_3 não mudam, com relação aos valores relatados para estas fases, ao substituírmos o B pelo C.

Na Fig. 3.3b mostramos as curvas para as amostras tratadas termicamente. Estas são similares às medidas para amostras no intervalo $0.00 \leq x \leq 0.75$ [100; 102]. A fase com $T_C = 281^\circ\text{C}$ é identificada como ϕ enquanto que a transição em torno de 258°C pertence à A_3 . Para $x = 1.00$, a fase magnética majoritária tem $T_C = 225^\circ\text{C}$. Este valor coincide com o valor anteriormente relatado para D_1 [102]. Acima desta temperatura χ_0 vai praticamente para zero. Note-se que D_1 somente se forma nas ligas que não apresentam boro como um dos elementos. Portanto, a situação é similar àquela já vista para o sistema com Nd, isto é a fase denominada por nós como D_1 é somente observada na liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$.

3.2.2- Medidas de iH_C e σ_s a temperatura ambiente.

Na Fig. 3.4 aparece a dependência de iH_C e σ_s medidos à temperatura ambiente para os sistemas $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)$ com $RE = Nd, Pr$. Isto vai fornecer informações complementares sobre a natureza das fases magnéticas presentes assim como de suas transformações com o tratamento térmico. Para um melhor entendimento do comportamento, o gráfico contém os valores destas grandezas para amostras com $0.00 \leq x \leq 0.75$ (medidas por López [100]). É bom lembrar que as medidas foram feitas para $H_{\max} = 10 \text{ kOe}$ e os valores de σ_s , correspondem ao valor da magnetização de saturação para este campo máximo.

No estado bruto de fusão os valores de σ_s e iH_C são congruentes com aqueles previamente medidos em ligas onde a fase A_1 é a fase magnética principal embebida numa matriz paramagnética [66, 67].

Os valores da magnetização de saturação não variam significativamente com o tratamento térmico com exceção da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ para a qual esta grandeza têm uma queda que deve estar relacionada ao fato de que, para esta liga, parte do ferro vai formar

a fase Nd_2Fe_{17} a qual, segundo foi demonstrado por López [100], possui uma cinética de formação mais lenta.

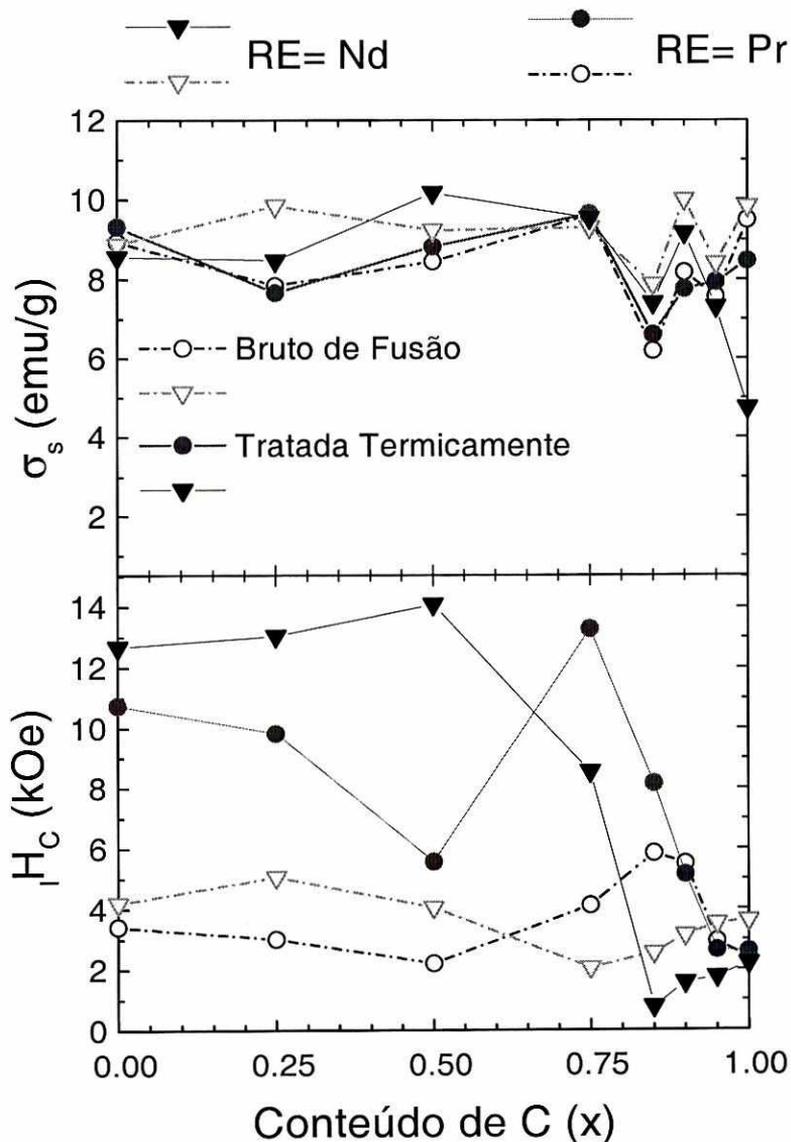


Fig. 3.4 Dependência de iH_c e σ_s , medidos à temperatura ambiente, em função do conteúdo de carbono para o sistema $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com $RE = Nd, Pr$. Para um melhor entendimento do comportamento, o gráfico contém os valores destas grandezas para amostras com $0.00 \leq x \leq 0.75$ (medidas por López. [100]).

Por sua vez os altos valores do campo coercivo para $0.00 \leq x \leq 0.75$ estão em concordância com a formação de partículas finas da fase ϕ e concordam com o relatado por outros autores [72, 10, 59]. Para $x > 0.75$ esta grandeza diminui sensivelmente

($iH_C = 2.2$ kOe para RE= Nd; $iH_C = 2.6$ kOe para RE= Pr, para a concentração $x=1.00$). Isto é um indicativo das mudanças ocorridas nas amostras com relação ao caráter magnético da fase principal formada e sua microestrutura quando o boro é totalmente substituído pelo carbono. Na seção que segue se estuda a microestrutura destas ligas.

3.2.3 Microestrutura das ligas $RE_{80}Fe_{15}X_5$, $X = B, C$ e RE= Nd, Pr.

Na figura 3.5 apresentamos a micrografia das ligas $RE_{80}Fe_{15}B_5$ no estado bruto de fusão.

Ambas ligas apresentam grãos relativamente grandes de terra rara na forma primária (de cor cinza, apresentado na foto como RE), agulhas compridas (ρ) e um eutético² fino na região intergranular (RE + A_1). Os pontos brilhantes correspondem à fase A_1 . De modo geral, a concordância com o relatado na literatura é boa [10, 59, 61, 72, 73].

Nós atribuímos as zonas escuras porosas que aparecem nessas ligas à oxidação superficial ocorrida durante o processo de polimento.

O eutético correspondente a RE + A_1 possui morfologia similar àquela observada nas ligas binárias [12, 73]. É bom notar que este é mais fino para Nd que para Pr, o que nos permite entender qualitativamente a razão da coercividade ser ligeiramente menor para o sistema com Pr e as curvas termomagnéticas não apresentarem o máximo de Hopkinson. Na amostra com Pr também se observa um eutético mais grosso em forma de pena (P).

² Mesmo sendo a composição da fase A_1 desconhecida, é comum achar na bibliografia consultada o nome de fase eutética na hora de fazer referência à fase intergranular Nd + A_1 .

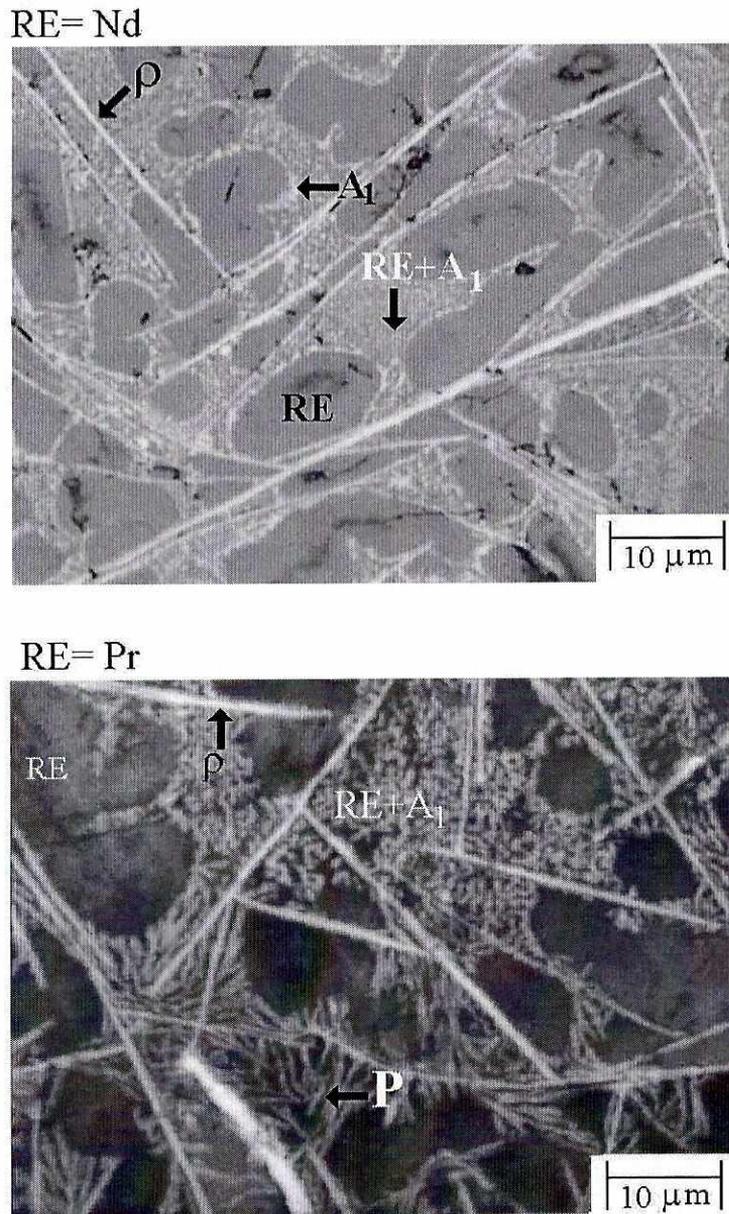


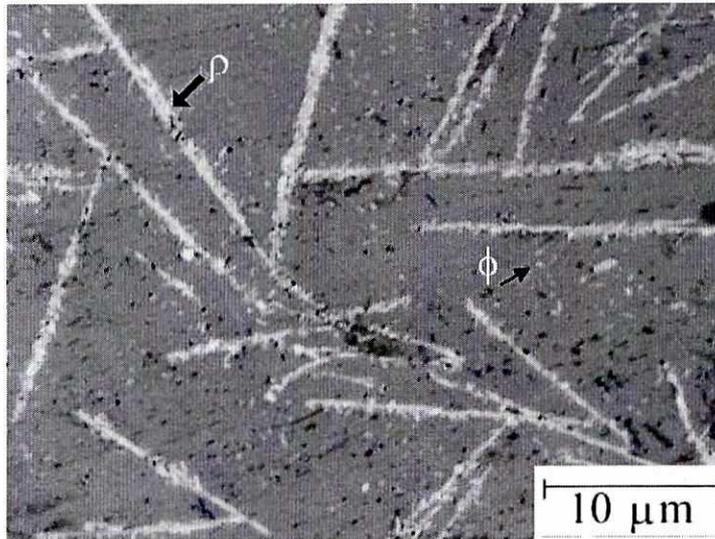
Fig. 3.5 Micrografia das amostras $RE_{80}Fe_{15}B_5$, RE= Nd, Pr, no estado bruto de fusão.

As agulhas compridas foram associadas ao composto intermetálico ternário $RE_5Fe_2B_6$ (também denominado como fase ρ) [10]. Esta fase é estável e cristaliza numa estrutura romboédrica do tipo $B_6Co_3Tb_4$ [78]. No apêndice 3-d se apresenta a microestrutura da liga de $Nd_5Fe_2B_6$ no estado bruto de fusão. Além de outras fases pode-se notar a presença destas agulhas.

A Fig. 3.6 mostra a microestrutura destas ligas depois do tratamento a $600^\circ C$ por 2 horas. Como se observa, no lugar do eutético aparece certa população de partículas

cinza claro que aparece embebida na matriz de terra rara e em torno à fase ρ . O estudo da coercividade e de medidas de viscosidade magnética na liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ deu suporte à hipótese de que se trata, de fato, de partículas de $Nd_2Fe_{14}B$ [71].

RE= Nd



RE= Pr

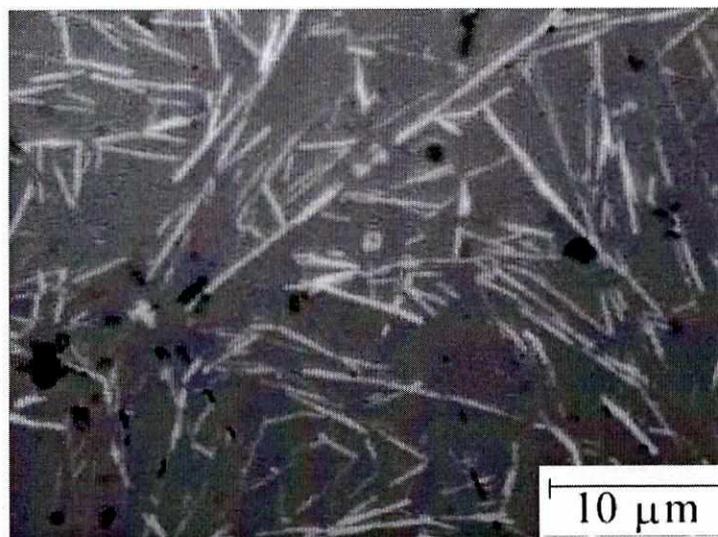


Fig. 3.6 Micrografia das amostras $RE_{80}Fe_{15}B_5$, RE= Nd, Pr, tratadas a $600^\circ C$ por 2 horas.

O fato das partículas apresentarem tamanho da ordem do micron explica o alto valor de coercividade apresentado pela fase 2:14:1 nestas ligas.

Na Fig. 3.7 aparecem as micrografias das ligas $RE_{80}Fe_{15}C_5$, $RE = Nd, Pr$, no estado bruto de fusão. A simples inspeção delas revela diferenças significativas em relação às apresentadas pelas amostras com boro.

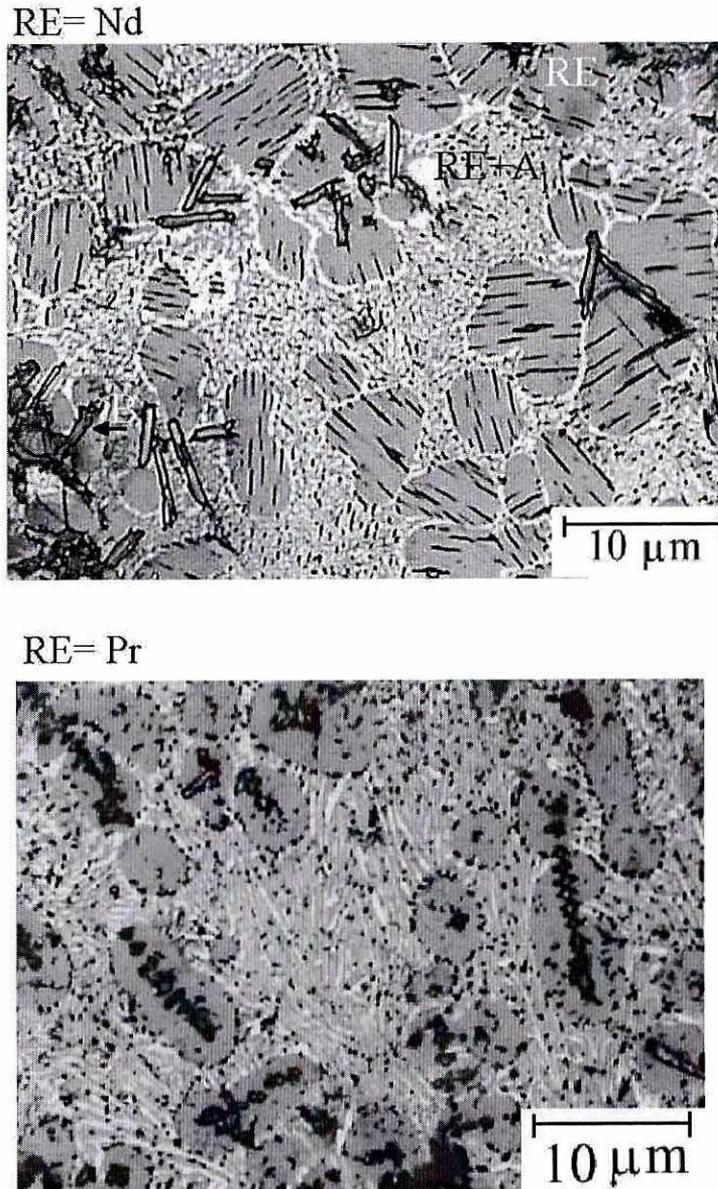


Fig. 3.7 Micrografia das amostras $RE_{80}Fe_{15}C_5$, $RE = Nd, Pr$, no estado bruto de fusão.

Em ambas ligas, os grãos de terra rara na fase pura (ou fase primária) possuem zonas escuras no interior deles. Para a liga com Nd estas zonas assumem a forma de linhas paralelas ao longo de uma certa direção.

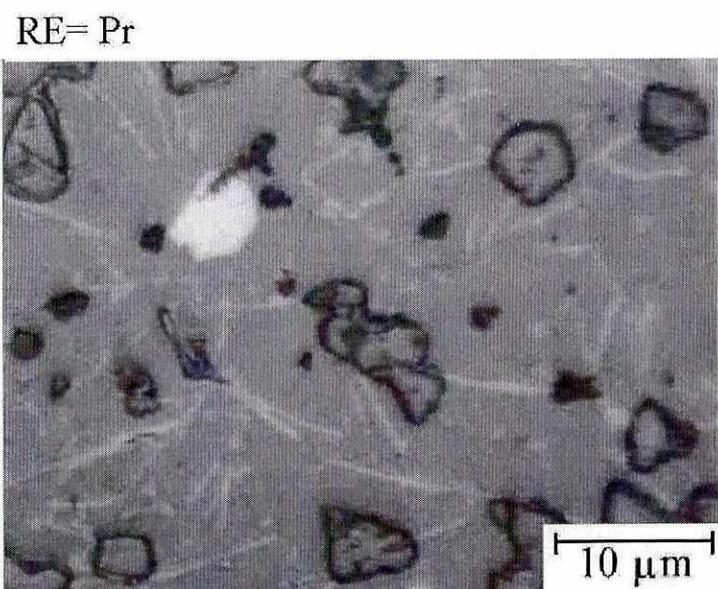
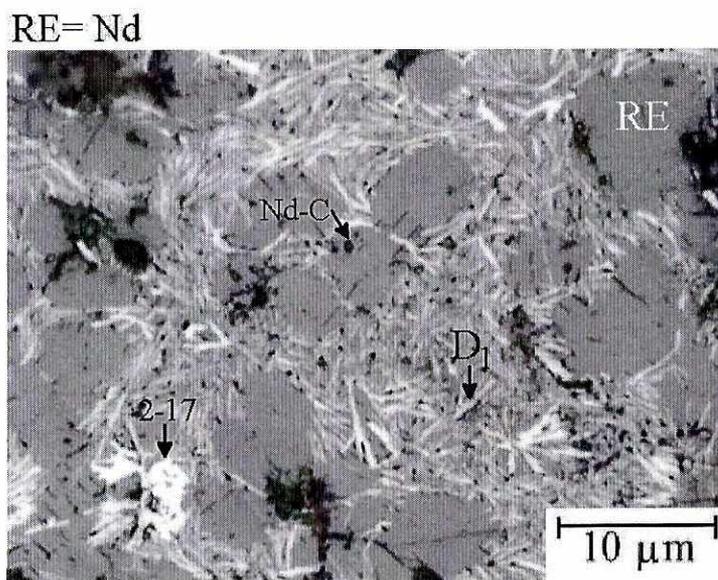


Fig. 3.8 Micrografia das amostras $RE_{80}Fe_{15}C_5$, RE= Nd, Pr, tratadas a $600^\circ C$ por 2 horas.

Para a liga com Pr, no entanto, estas zonas apresentam uma forma arredondada e se apresentam agrupadas em forma de cadeias lineares. O fato que estas zonas se dispõem ao longo de certas direções sugere que elas se formam segundo certos planos cristalinos. Na amostra com Nd aparece também uma fase com a forma de bastões cinza escuro onde a fronteira está bem marcada. Observe-se também os pequenos pontos escuros porosos distribuídos na superfície que nós atribuímos à oxidação ocorrida

durante o processo de polimento, mas deve-se notar, entretanto, que a sua densidade é maior comparada com a que apresentam as ligas com boro.

Durante a preparação metalográfica percebemos que todas estas zonas eram altamente corrosivas. Para conseguir uma amostra de boa qualidade para ser observada no microscópio foi necessário evitar ao máximo a oxidação, do contrário todas estas zonas se converteriam rapidamente em poros. No sistema Nd-Fe-C se relata a existência dos carbeto NdC_2 , Nd_2C_3 e Nd_4FeC_6 , e se destaca a sua elevada corrosividade [95, 96]. Portanto, na nossa opinião, estes resultados apontam a forte tendência à formação de carbeto de terra rara devido à forte afinidade eletroquímica destes elementos.

A fase eutética está também presente na região intergranular para ambas ligas. Levando em conta o comportamento magnético destas ligas, nós a identificamos como $A_1 +$ terra rara.

Com o tratamento térmico a fase eutética desaparece (Fig. 3.8) e pequenos cristais com morfologia de agulhas aparecem. As zonas escuras identificadas como carbeto aparecem concentradas em certas regiões. Uma observação mais detalhada permite dizer que para a amostra com Nd existem dois tipos de agulhas: umas menores cor cinza e outras maiores cor cinza brilhante. Com a informação disponível é difícil afirmar se correspondem à mesma fase ou não. Considerando o comportamento magnético destas ligas chegamos à conclusão de que as agulhas correspondem à fase D_1 .

3.2.4 Análise das curvas $\sigma_s(T)$, $H_C(T)$ e $\chi_{AC}(T)$ no intervalo $4.2 \leq T \leq 300$ K para as ligas $RE_{80}Fe_{15}X_5$, $X = B, C$, e $RE = Nd, Pr$.

A Fig. 3.9 mostra a dependência com a temperatura do campo coercivo e da magnetização de saturação para as ligas $RE_{80}Fe_{15}C_5$, com $RE = Nd, Pr$, após o tratamento térmico a $600^\circ C$ por 2 horas. Com a diminuição da temperatura ambas grandezas vão monotonicamente aumentando. Para a liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, em torno a 70K, começa uma variação mais rápida no incremento de $\sigma_s(T)$. É interessante notar que esta

temperatura coincide com a temperatura de ordem magnética para o composto $Nd_5Fe_2B_6$, [80] o que constitui um indicativo da possível existência do carbeto isomorfo (i.e. $Nd_5Fe_2C_6$). As curvas $\chi_{AC}(T)$ vão proporcionar mais informação sobre esta hipótese.

O crescimento bastante pronunciado de iH_C (T) para as baixas temperaturas revela que a fase D_1 possui tanto uma alta constante de anisotropia magnética quanto um elevado valor do campo de anisotropia. Mas pode haver a existência de alguma fase paramagnética a temperatura ambiente, baseada em terra rara, que pode se ordenar para baixas temperaturas, como de fato acontece nesta liga segundo os resultados dos espectros Mössbauer que serão analisados ainda neste capítulo, e precisamente esta fase não ordenada magneticamente a temperatura ambiente, vai se ordenar em torno dos 70K, valor de temperatura onde os valores de iH_C começam a aumentar, fig.3.9. O fato relacionado com a alta anisotropia de D_1 será esclarecido totalmente no próximo capítulo.

É importante lembrar que Grieb e colaboradores, [96] relataram a existência de uma fase estável denominada λ no intervalo 600-700°C que exhibe alta anisotropia uniaxial, no corte do diagrama de equilíbrio Nd-Fe-C, mantendo a relação Fe:C constante em 14:1.

As curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, $\chi_{AC}(T)$, no intervalo $4.2K \leq T \leq 200K$ fornecem informações complementares às obtidas a partir das curvas $\chi_o(T)$. É importante dizer que no intervalo $200K \leq T \leq 300K$ estas não mostram anomalias. Além das transições de origem magnética mais comuns, é possível também detectar outras que têm a ver com mudanças na anisotropia magnética. Nos compostos $Nd_2Fe_{14}X$, X= B, C, por exemplo, para $T= 135K$ e $125K$, respectivamente, ocorre uma mudança na orientação do eixo de fácil magnetização para cone fácil [7], conhecida como reorientação de spin. Estas transições provocam alterações na curva da susceptibilidade do material em torno da temperatura em que ocorrem, por isso são detectadas com relativa facilidade.

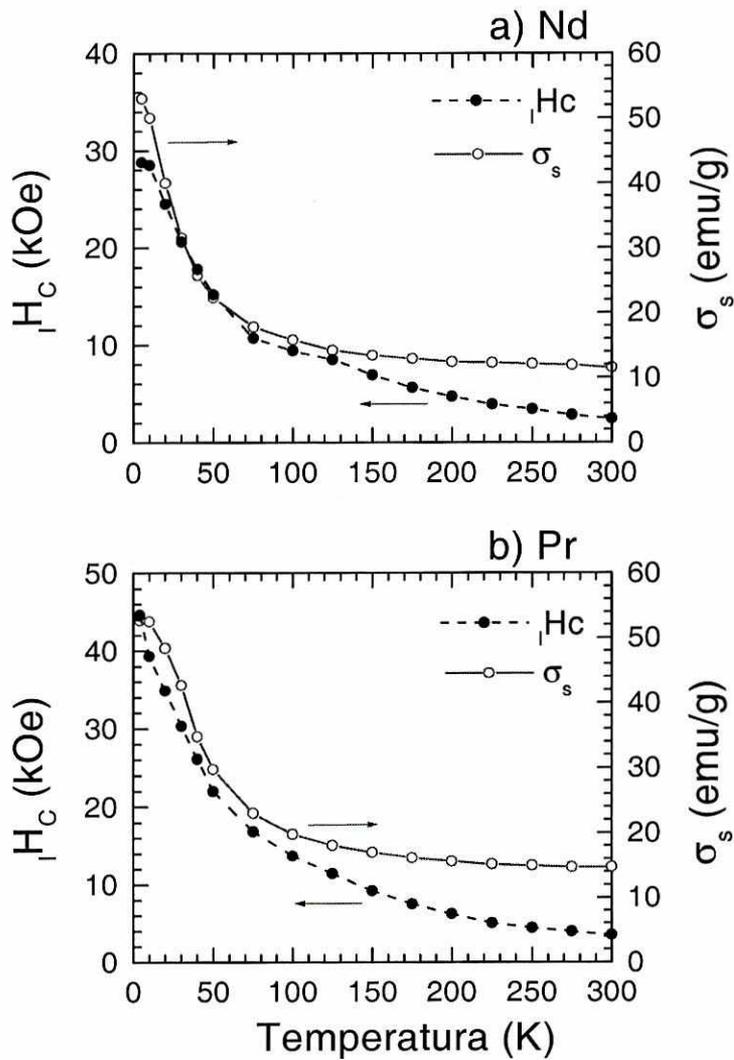


Fig. 3.9 Dependência de H_C e σ_s , com a temperatura para as ligas após o tratamento térmico: a) $Nd_{80}Fe_{15}X_5$, $X = B, C$; b) $Pr_{80}Fe_{15}X_5$, $X = B, C$.

Na figura 3.10 apresentamos as curvas $\chi_{AC}(T)$ para as ligas $Nd_{80}Fe_{15}X_5$, com $X = B, C$, em estado bruto de fusão (Fig. 3.10b), e após o tratamento térmico a 600°C por 2 horas (Fig. 3.10c). Para facilitar a interpretação, incluímos as curvas para a liga $Nd_{80}Fe_{20}$ no estado bruto de fusão e o Nd metálico (pureza 99.9 %). Como se sabe, nas ligas sob estudo a matriz está formada pela terra rara. O Nd metálico possui uma estrutura cristalina hexagonal do tipo $dhcp^3$. Os momentos magnéticos do íon Nd^{3+} , tanto nos sítios hexagonais quanto nos cúbicos se ordenam, para temperaturas de 19.2K

³ Corresponde à nomenclatura usada para designar a estrutura: “double hexagonal close packed” duplo empacotamento hexagonal compacto.

e 7.5K, respectivamente, ao longo do plano basal formando estruturas antiferromagnéticas periódicas [108]. Esta é a razão pela qual, à baixas temperaturas, todas as curvas apresentam um pico notório em torno a 7.5K seguido de uma diminuição que deve obedecer a lei de Curie-Weiss. Em algumas curvas se observa uma pequena irregularidade perto dos 20K.

Para o $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ no estado bruto de fusão (Fig.3.10b) observamos uma transição para 69K, esta temperatura coincide com a T_C relatada para o composto $Nd_5Fe_2B_6$ que foi também identificado na microestrutura [61].

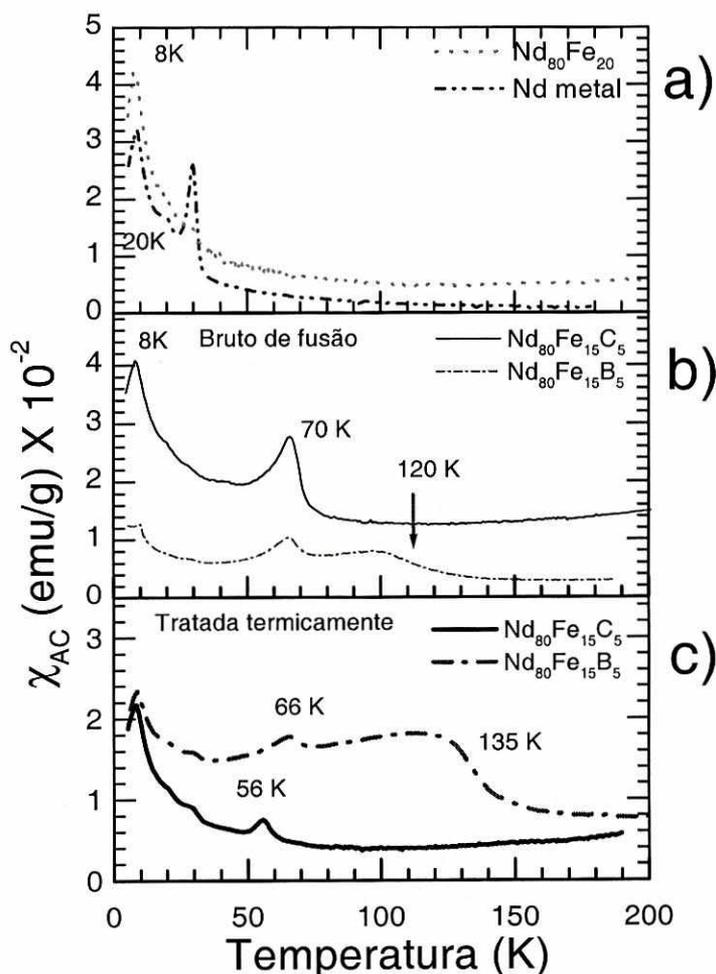


Fig. 3.10 Susceptibilidade magnética inicial, χ_{AC} em função da temperatura para: a) $Nd_{80}Fe_{20}$ no estado bruto de fusão e Nd metálico (99.9 % puro); b) as ligas $Nd_{80}Fe_{15}X_5$, $X = B, C$, em estado bruto de fusão; c) as ligas $Nd_{80}Fe_{15}X_5$, $X = B, C$, após do tratamento térmico a $600^\circ C$ por 2 horas.

Devido ao fato de não ter nenhuma informação na literatura consultada sobre o composto $Nd_5Fe_2C_6$, o sistema $Nd_5Fe_2(B_{1-x}C_x)_6$ com $x=0.00, 0.50$ e 1.00 foi sintetizado. As fases magnéticas detectadas na concentração $x=0.00$, pela técnica de TMA (ver apêndice 3A-a e 3A-b), foram A_1 e A_3 , para o estado bruto de fusão das ligas. As curvas correspondentes ao material após o tratamento térmico a $700^\circ C$ durante 800 horas, não apresentam fases magnéticas ordenadas para temperaturas acima da ambiente, o que mostra que as fases formadas tem uma temperatura de Curie abaixo da temperatura ambiente. As curvas de susceptibilidade feitas nestas ligas são apresentadas no apêndice 3A-c, no caso de $x=0.0$ pode-se notar uma transição bem definida na temperatura de 68 K, esta transição fica mais aguda após o recozimento. Como esta transição corresponde à temperatura de Curie do composto $Nd_5Fe_2B_6$, achamos que ele tenha sido formado com o tratamento térmico.

A outra anomalia (não muito bem definida) na curva de susceptibilidade na liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ tem lugar à 120K, perto da temperatura de reorientação de spin da fase $Nd_2Fe_{14}B$. Assumimos que esta transição se deve à presença da fase A_3 , que nesta temperatura apresenta reorientação de spin. Neiva descreve a fase A_3 como uma modificação monoclinica da fase ϕ [73]. Isto concorda com a fase ϕ modificada, relatada por Bernardi e colaboradores [106].

A curva de susceptibilidade para a liga $Nd_{80}Fe_{20}$ (Fig.3.10a) não apresenta irregularidade nenhuma, à exceção daquela que corresponde à transição do Nd.

Depois do tratamento térmico a $600^\circ C$ por 2 horas na liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$, as transições ocorrem nas temperaturas de 66K e 135K (Fig.3.10c). Esta última corresponde perfeitamente à temperatura onde ocorre o fenômeno de reorientação de spin no composto $Nd_2Fe_{14}B$ [7], por isso garantimos a formação desta fase nesta liga. O fato de acharmos nesta liga, tanto no estado bruto de fusão, como logo após o tratamento, valores de grandezas (T_C, T_{sr}) perto dos parâmetros característicos da fase ϕ é que concordamos com a colocação de Neiva que A_3 corresponde à fase ϕ modificada.

No caso da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico, só se observa a transição a 70K e 56K respectivamente (Fig. 3.10 b e c). Como

se assinalou anteriormente, na literatura não foi encontrado o relato da formação de compostos isomorfos a $Nd_5Fe_2B_6$ no sistema Nd-Fe-C. Embora Grieb e colaboradores relatem a existência do composto intermetálico Nd_4FeC_6 , com composição muito próxima à 5:2:6, não fazem referências às propriedades físicas e cristalográficas deste composto. Em nossa busca consultamos inclusive a base de dados JCPDS-ICDD PDF-2 (sets 1-46) e, com exceção das fases $Nd_2Fe_{14}C$ e $Nd_2Fe_{17}C_x$, não existe outro composto ternário relatado.

Segundo as curvas de TMA feitas na liga $Nd_5Fe_2C_6$ (apêndice 3-a e b) as fases achadas no estado bruto de fusão apresentam T_C de 225 e 260°C, esta última corresponde à T_C da fase $Nd_2Fe_{14}C$. Logo após o recozimento das ligas, a curva de TMA não apresenta fases magnéticas ordenadas para temperaturas acima da temperatura ambiente. Por sua parte, as curvas de $\chi_{AC}(T)$ para o composto $Nd_5Fe_2C_6$ (apêndice 3-c) apresentam anomalias para as temperaturas 60 e 71 K, respectivamente. Por isso associamos as transições apresentadas nas curvas de susceptibilidade ac do composto $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, no estado bruto de fusão e recozido à presença desses compostos. A microestrutura feita no $Nd_5Fe_2C_6$ (apêndice 3-e) não apresenta agulhas, somente se observam grãos cinzas (de diferentes tonalidades) e grãos claros. Algumas dessas fases podem corresponder à microestrutura observada na figura 3.7 e 3.8 desse capítulo e que correspondem à liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$. Também veremos ainda neste capítulo que os espectros Mössbauer feitos nas ligas $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ apresentam um dubleto à temperatura ambiente, este dubleto corresponde a uma fase que vai ser ordenadas para baixas temperaturas e pode corresponder, precisamente ao composto $Nd_5Fe_2C_6$.

O fenômeno de reorientação de spin na fase $Nd_2Fe_{14}C$ ocorre à temperatura de 120K [7]. Na Fig. 3.10c, para a liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, não aparece nenhuma transição perto desta temperatura, o que confirma que a fase D_1 é uma fase diferente da fase $Nd_2Fe_{14}C$.

Na Fig. 3.11 apresentamos as curvas de susceptibilidade em função da temperatura para o $Pr_{80}Fe_{15}X_5$ com $X = B, C$. Neste caso, o elemento majoritário que se compõe nossas ligas é o Pr. O Pr metálico possui estrutura cristalina tipo dhcp, similar ao Nd^{3+} . Em contraste com o Nd, o Pr tem um singleto no estado fundamental e não possui ordem magnética de longo alcance: a ordem magnética é induzida por interação

hiperfina, sendo a temperatura de ordem igual a 0.05K [108]. Não obstante, um estado antiferromagnético foi achado nos sítios hexagonais, por difração de neutrons em amostras na forma de pó para temperaturas perto de 25K, com um momento magnético espontâneo de $0,7\mu_B$ [108]. Também pode-se obter um ordenamento antiferromagnético no Pr adicionando-se pequenas concentrações de impurezas magnéticas de um material com um dubleto no estado fundamental.

A Fig. 3.11 a) corresponde à curva de χ_{AC} para o Pr puro, neste caso o momento magnético efetivo do Pr^{3+} foi calculado utilizando a lei de Curie-Weiss, dando como resultado $3,96 \mu_B$. Na literatura se relata o valor de $3,56 \mu_B$.

No caso do Pr puro só se observam as transições magnéticas propias. Perto de 20K temos uma irregularidade na curva que pode ser associada à transição antiferromagnética do íon, a qual ocorre perto da transição achada nos sítios hexagonais, por difração de neutrons em amostras na forma de pó. No caso da liga $Pr_{80}Fe_{20}$, também se observa esta transição. Para $T=9K$ aparece um máximo na curva de Pr puro, esse máximo também é observado nas ligas de $Pr_{80}Fe_{15}X_5$

No caso da liga $Pr_{80}Fe_{15}B_5$ (Fig.3.11b e c) uma pequena anomalia se observa nas temperaturas em torno de 58K, mais perceptível no caso da amostra tratada termicamente. Esta temperatura coincide com a temperatura para a qual tem lugar a transição no composto $Pr_5Fe_2B_6$ (ver apêndice 3A-f). Chama a atenção o fato desta temperatura estar bem próxima da que possui o composto $Nd_5Fe_2B_6$. No sistema $Pr_2Fe_{14}X$, $X=B, C$, não tem sido relatada a existência de fenômenos como reorientação de spin.

Da mesma maneira que no caso de $RE=Nd$, a literatura não relata nenhuma informação a respeito da existência de compostos isomorfos ao sistema Pr-Fe-C, por exemplo, $Pr_5Fe_2B_6$.

No apêndice 3A-f mostramos as curvas de susceptibilidade em função da temperatura para os compostos $Pr_5Fe_2B_6$ e $Pr_5Fe_2C_6$ nos estados bruto de fusão e logo após o tratamento térmico a $700^\circ C$ durante 800 horas. No caso da liga $Pr_5Fe_2B_6$ tratada

termicamente, a transição é observada em 57K, enquanto que no caso da liga $Pr_5Fe_2C_6$ a transição é observada na temperatura de 29 K.

A liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$, no estado bruto de fusão (Fig.3.11b), apresenta um máximo na temperatura de 22K, enquanto que na temperatura de 9K, só se observa uma pequena anomalia. Para a amostra tratada termicamente, o máximo aparece na temperatura de 9K. (Fig.3.11c). Uma pequena anomalia é observada na temperatura de 30K, que corresponde à temperatura de ordenamento do composto $Pr_5Fe_2C_6$ (ver apêndice 3A-f).

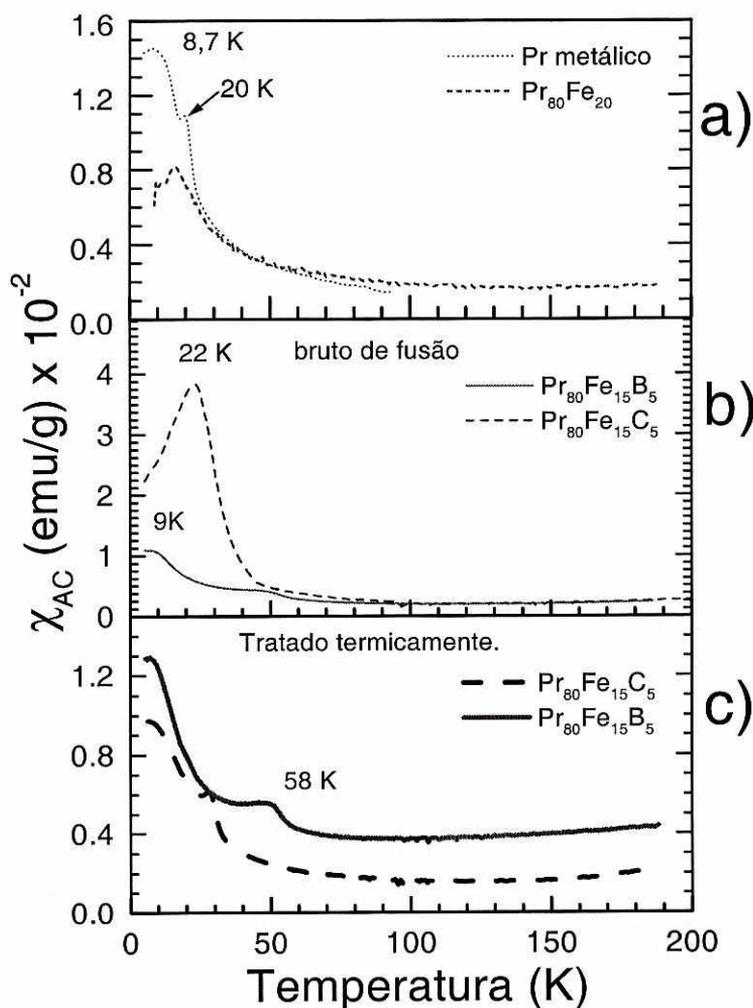


Fig. 3.11 Susceptibilidade magnética inicial, χ_{AC} em função da temperatura para: a) $Pr_{80}Fe_{20}$ no estado bruto de fusão e Pr metálico (99.9 % puro); b) as ligas $Pr_{80}Fe_{15}X_5$, $X = B, C$, no estado bruto de fusão; c) as ligas $Pr_{80}Fe_{15}X_5$, $X = B, C$, após o tratamento térmico a 600°C por 2 horas.

Para temperaturas mais altas não há evidências de outra transição.

3.2.5 Espectrometria Mössbauer.

A técnica de espectrometria Mössbauer, é uma técnica microscópica que reflete as interações hiperfinas existentes entre o núcleo e os elétrons ao seu redor, por isso fornece informação valiosa sobre as propriedades locais de determinados átomos, neste caso o Fe. Além de ser uma técnica poderosa no estudo das interações magnéticas, da simetria dos sítios cristalográficos, estados de valência, distribuição catiónica, etc., vai ser de muita utilidade na identificação das fases num composto.

Para tentar obter informações adicionais a respeito das fases presentes nas ligas estudadas nesse capítulo, utilizamos a espectroscopia Mössbauer no sistema com RE=Nd, apenas. Isso se deveu ao fato que somente recentemente o espectrômetro se tornou disponível.

Na figura 3.12 se apresenta de maneira isolada o espectro Mössbauer da liga $Nd_{80}Fe_{20}$, onde a fase A_1 é a única fase magnética ordenada, enquanto que na figura 3.13 apresentamos uma seqüência de espectros Mössbauer, correspondentes às composições extremas do sistema $Nd_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ nos estados bruto de fusão e logo após o tratamento térmico.

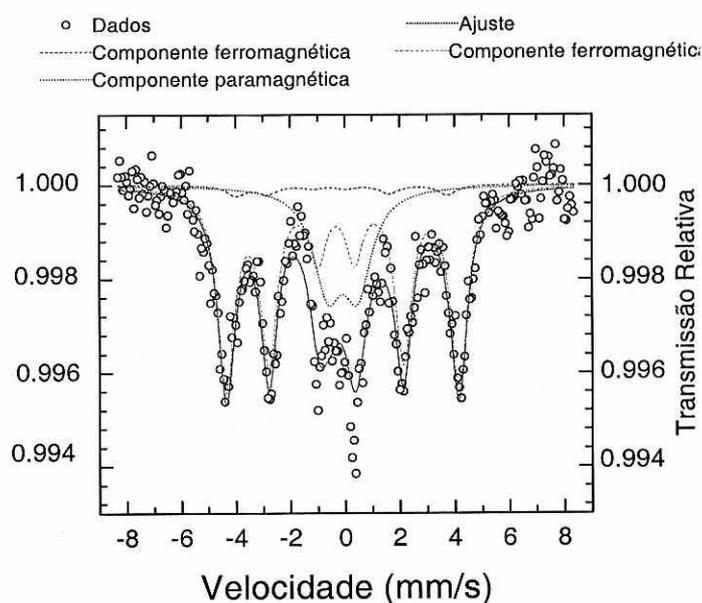


Fig.3.12 Espectro Mössbauer da liga $Nd_{80}Fe_{20}$ no estado bruto de fusão, onde a única fase magnética ordenada que aparece é a fase A_1 .

No nosso caso trabalhamos com Fe natural. Devido à pouca abundância natural do ^{57}Fe na natureza e a liga estar majoritariamente composta por Nd, que por ser um elemento pesado absorve grandes quantidades da radiação Mössbauer, os espectros apresentam baixíssima absorção, dificultando a identificação dos diferentes sítios que compõem as fases. Assim os valores do campo hiperfino achado correspondem ao envoltório dos campos hiperfinos dos sítios de cada fase presente nas ligas. As medidas Mössbauer serão repetidas, no futuro, utilizando-se ^{57}Fe enriquecido.

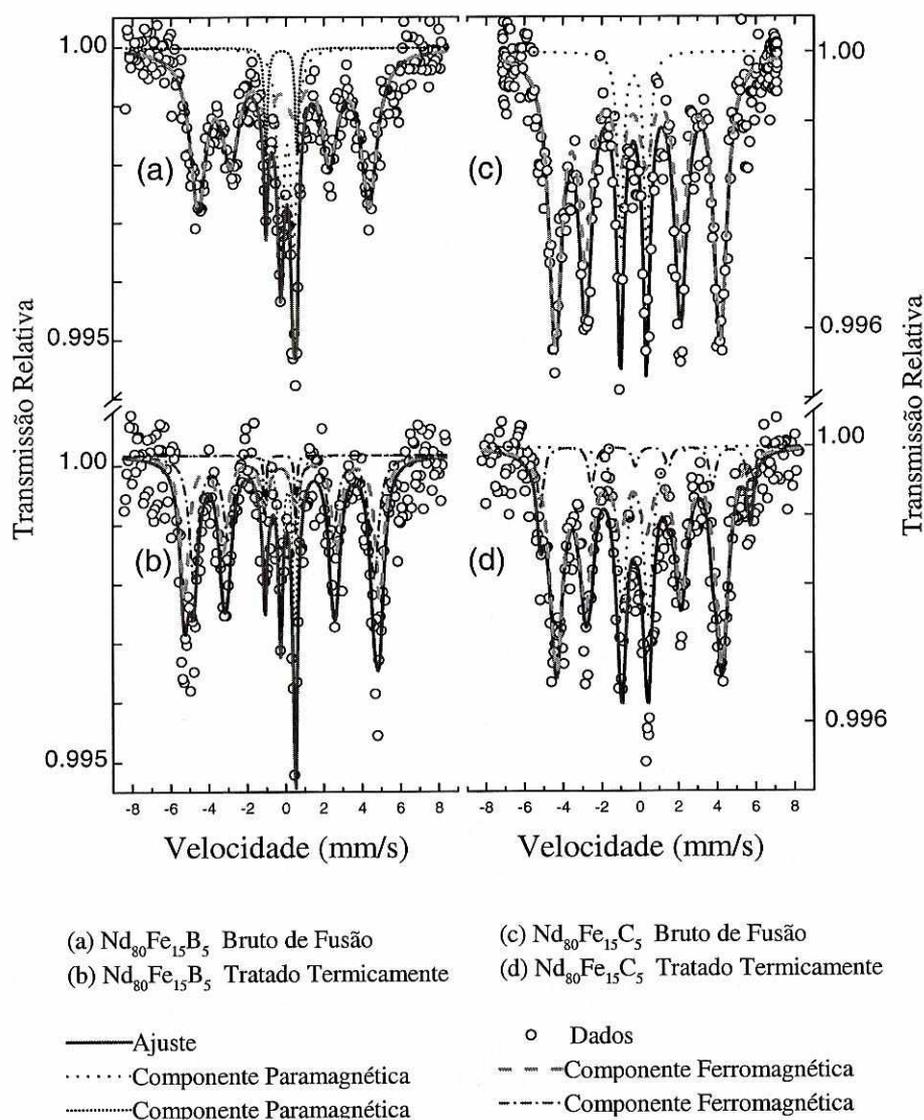


Fig.3.13 Sequência de espectros Mössbauer para as composições extremas do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_5$, correspondente aos estado bruto de fusão e recozidas.

Devido a esse fato, partiu-se dos resultados de TMA para determinar o número de fases ordenadas presentes e buscar a sua caracterização.

A tabela 3.2 mostra-se os valores dos campos hiperfinos encontrados pelo ajuste feito nos espectros.

Tabela 3.2 Campos hiperfinos correspondentes ao ajuste de espectros Mössbauer.

Liga	Número de Sextetos	Números de Dubletos (valor da interação quadripolar, [mm/s])	Valor do campo hiperfino (kOe)
$Nd_{80}Fe_{20}$	2	1 – (1.1)	239, 264
$Nd_{80}Fe_{15}B_5$, Bruto de Fusão	1	2 - (0.68; 1.62)	278
$Nd_{80}Fe_{15}B_5$, Tratamento Térmico	2	2 – (0.75; 1.61)	317; 293
$Nd_{80}Fe_{15}C_5$, Bruto de Fusão	1	1 – (1.37)	266
$Nd_{80}Fe_{15}C_5$, Tratamento Térmico	2	1 – (1.36)	268; 339

No ajuste do espectro Mössbauer feito por Rechenberg e colaboradores [109] encontraram 5 subespectros para a amostra $Nd_{80}Fe_{20}$, no estado bruto de fusão, eles consideraram que 4 deles correspondem à fase A_1 e o outro é atribuído a átomos de Fe dissolvidos em $Nd-\alpha$. Hadjipanayis e colaboradores [57] encontraram resultados similares em ligas de $Nd_{73}Fe_{27}$. Embora Neiva não tenha visto subespectro correspondente aos átomos de Fe dissolvidos em $Pr-\alpha$, encontrou a fase A_1 na liga $Pr_{80}Fe_{20}$ (ver apêndice 4).

Deve ser observado que uma dada fase ferromagnética possui diversos sítios magneticamente diferentes, sendo assim, é natural admitir para os espectros Mössbauer um campo hiperfino com linhas alargadas para cada fase.

No caso das ligas no estado bruto de fusão, podemos notar valores de campo hiperfino muito próximos, por isso acreditamos que corresponde à mesma fase. Para a liga $Nd_{80}Fe_{20}$ além desse, outro valor do campo hiperfino foi achado e corresponde também a um dos sítios da fase A_1 relatado por Hadjipanayis [57].

Para o caso da liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ logo após o recozido, os valores do campo hiperfino são diferentes ao que apresenta a liga no estado bruto de fusão, mas os valores das interações quadripolar são muitos próximos, e correspondem à fases paramagnéticas que devem se ordenar para baixas temperaturas.

As curvas de TMA mostraram para a liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ recozida a existência de duas fases magnéticas, uma delas conhecida como (2-17). O ajuste do espectro Mössbauer dessa liga deu como resultado dois campos hiperfinos. Note-se que um deles tem valor muito similar ao encontrado para a liga no estado bruto de fusão.

O outro valor do campo hiperfino, 339 kOe, é um valor muito alto para o campo hiperfino que apresenta a fase Nd_2Fe_{17} , segundo Gray e colaboradores este campo corresponde ao valor de 157 kOe na temperatura de 297 K [112], enquanto que Hú e colaboradores relatam o valor de 171 kOe nessa mesma temperatura [113]. Nosso valor é mais próximo do valor relatado para o composto $Nd_2Fe_{17}N_{2.6}$ (316 kOe, para $T=293$ K), onde o nitrogênio incorporou-se intersticialmente na estrutura [112]. Mas acontece que o carbono não se incorpora, de forma intersticial na estrutura da fase 2-17 como foi discutido anteriormente, o qual quer dizer que esse valor de campo não pode ser associado com a formação do composto 2-17 com carbono intersticial. Entre os sítios relatados por Rechenberg e colaboradores, para a fase A_1 , na liga $Nd_{80}Fe_{20}$ no estado bruto de fusão, aparece um sítio com valor do campo hiperfino de 347 kOe [119], enquanto que Hadjipanayis relata o valor de 336 kOe, para um sítio da fase A_1 na liga $Nd_{73}Fe_{27}$ no estado bruto de fusão [57]. Acontece que o caráter metaestável da fase A_1 é um fato bastante comprovado, como foi discutido no sistema $RE_{80}Fe_{15}B_5$, o qual nos impede associar o valor do campo hiperfino de 339 kOe achado na liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ logo após o recozimento, á presença da fase A_1 . De fato, este valor não aparece para a amostra no estado bruto de fusão.

Os ajustes feitos mostram a existência de fases paramagnéticas à temperatura ambiente, as quais vão se ordenar para baixas temperaturas. Para o caso das ligas $Nd_{80}Fe_{15}B_5$, se observam dois doubletos para cada um dos estados das amostras. As curvas de susceptibilidade ac detectaram uma transição para temperaturas em torno dos 70K (fig. 3.10) e que corresponde à temperatura de ordenamento magnético do composto $Nd_5Fe_2B_6$. O outro sítio paramagnético achado pode corresponder ao composto $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ que tem temperatura de Curie de 13K. Nas curvas de susceptibilidade ac aparece a maior anomalia na temperatura de 9K. O que pode acontecer é que o fenômeno de ordenamento do íon Nd^{3+} encubra o efeito de ordenamento magnético desta outra fase.

No caso da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ somente foi achado um sítio paramagnético e corresponde à fase que se ordena magneticamente para temperaturas em torno dos 66K, de acordo com as curvas de susceptibilidade ac, e que associamos à possível formação do composto $Nd_5Fe_2C_6$.

3.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.

É conhecido que a fase A_1 aparece nas ligas $RE_{80}Fe_{20}$ e $RE_{80}Fe_{15}B_5$ no estado bruto de fusão, por isso o fato de observar a fase nos sistemas $RE_{80}Fe_{15}C_5$ no estado bruto de fusão não é novidade. O caráter metaestável da fase A_1 é um fato bastante comprovado, assim acontece no sistema $RE_{80}Fe_{15}B_5$ para $RE = Nd, Pr$, onde o tratamento térmico a $600^\circ C$ em curtos tempos faz formar a fase ϕ . No caso dos sistemas $Nd_{80}Fe_{20}$ a dissolução de A_1 dá lugar à fase Nd_5Fe_{17} .

Em vista disso, chamamos a fase que aparece nas ligas com C, após o recozimento, de D_1 . Mesmo que ambas fases apresentem temperaturas de Curie muito próximas, a microestrutura delas é diferente. As características desta fase D_1 são diferentes do composto $RE_2Fe_{14}C$.

Neste capítulo estudamos o comportamento do sistema de composição $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com $RE = Nd, Pr$, no intervalo $0.85 \leq x \leq 1.00$. Depois de analisar e discutir todos os experimentos podemos concluir os seguintes resultados:

A fase D_1 se forma somente naquelas ligas que não contém boro. Pequenas quantidades deste elemento bastaria para não formar a fase D_1 .

As amostras observadas no microscópio óptico, mostram que o sistema $RE_{80}Fe_{15}C_5$ possui uma microestrutura muito complexa, e que isso tem repercussão direta nas suas propriedades magnéticas. Observamos a formação de agulhas para as ligas após o recozimento, a microestrutura é diferente da que apresentam as ligas no estado bruto de fusão.

Os espectros Mössbauer mostram a presença de fases magnéticas não ordenadas à temperatura ambiente, as quais vão se ordenar para baixas temperaturas. Para o caso da liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ aparecem duas fases paramagnéticas, em quanto que no caso da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ somente achamos uma. As medidas de χ_{AC} mostram as transições onde acontece este ordenamento. Por comparação com o sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$, achamos que o composto $RE_5Fe_2C_6$ foi formado.

O aparecimento desta fase e seu correspondente ordenamento magnético a temperatura em torno dos 70K, não permite afirmar qual o caráter altamente anisotrópico da fase D_1 , ainda que o comportamento dos valores do campo coercivo para baixas temperaturas indique uma forte tendencia a alta anisotropia na liga. Este fato será explicado no próximo capítulo.

Neste sistema, a fase metaestável A_1 é a fase magnética fundamental, no estado bruto de fusão. Ela aparece formando um eutético fino em todo o intervalo de concentrações. Pequenas quantidades da fase A_3 (se $RE = Nd$) ou A_3' para $RE = Pr$, são observadas para concentrações abaixo de $x = 0.90$. Nas nossas condições experimentais, segundo os resultados das curvas de TMA, o carbono não se incorpora às fases RE_2Fe_{17} , ϕ , A_1 , A_3 ou A_3' . As fases A_3 ou A_3' só aparecem quando na liga incorporamos pequenas quantidades de B e pode ser uma modificação monoclinica da fase ϕ .

CAPÍTULO 4:

Sistemas $RE_{95-x}Fe_xC_5$ com $15 \leq x \leq 65$ e $RE = Nd, Pr$. Intervalo de existência de D_1 .

4.1 Introdução:

No capítulo anterior, vimos que aparece uma fase aparentemente nova no sistema $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ para $RE = Nd, Pr$, quando todo o B é substituído por C, e é feito um tratamento térmico a $600^\circ C$ por duas horas.

Tabela 4.1 Principais características da fase D_1 . Para melhor comparação colocamos os dados de iH_C e T_C , relatados da fase A_1 para as amostras nesses sistemas. Pode-se notar o incremento dos valores de iH_C para baixas temperaturas.

			Propriedades observadas.			
			Temp. Ambiente		5 K	
Sistema	Estado das amostras	T_C [$^\circ C$]	iH_C [kOe]	σ_S [emu/g]	iH_C [kOe]	σ_S [emu/g]
$Nd_{80}Fe_{15}C_5$	Bruto de fusão (A_1)	242	3,62	9,83	27,0	56,0
	Trat. Term. (D_1)	248	2,2	4,75	31	63
$Pr_{80}Fe_{15}C_5$	Bruto de fusão (A_1)	225	2,4	9,5	--	--
	Trat. Term. (D_1)	224	2,6	8,5	45	53

Esta fase que foi denominada D_1 em ambos sistemas, é uma fase magneticamente dura com altos valores de iH_C à temperatura ambiente (RT) e

morfologia de agulhas. Na tabela 4.1 apresentamos um resumo das características encontradas até agora de D_1 . Colocamos também, para melhor comparação, as propriedades da fase encontrada no estado bruto de fusão, que correspondem às características da fase A_1 .

O fato de D_1 ter uma alta coercividade à temperatura ambiente e ainda ter altos valores de M_S e iH_C à baixas temperaturas é o que nos faz acreditar em sua alta anisotropia magnética. Neste capítulo tentaremos esclarecer esta hipótese.

Outras das questões ainda que queremos conhecer é o intervalo no qual D_1 aparece e se é possível encontrar uma concentração para a qual D_1 seja majoritária. Levando em conta nossa hipótese que D_1 provém de A_1 após um tratamento térmico a $600^\circ C$ na ausência de B e o fato que A_1 é uma fase de composição binária RE-Fe, então, idealizamos preparar o sistema $RE_{95-x}Fe_xC_5$ com $RE = Nd, Pr$, variando o conteúdo de Fe entre $15 \leq x \leq 65$. As amostras foram estudadas no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a $600^\circ C$ por duas horas, seguindo as recomendações feitas no capítulo anterior para a preparação das amostras.

Na sessão seguinte mostramos os resultados obtidos no sistema com $RE = Nd$, e logo na outra sessão os resultados do sistema para $RE = Pr$.

4.2- Resultados Experimentais: Sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ com $15 \leq x \leq 65$.

4.2.1- Estado bruto de fusão.

Na Fig. 4.1 apresentamos as curvas da análise termomagnética, a partir da temperatura ambiente até $400^\circ C$. As medidas foram feitas da mesma maneira que no capítulo anterior, utilizando-se um VSM com campo externo de $H_{ext} = 200$ Oe. A temperatura de Curie foi determinada pela derivada da curva de M vs T .

4.2.1. a)-. Determinação das fases magnéticas.

Análise Termo-Magnética.

A Fig. 4.1a apresenta as curvas feitas nas ligas para o estado bruto de fusão. Em sentido geral pode-se observar uma transição em torno de 245°C que desaparece quando o conteúdo de Fe é superior a 45. Analisemos e comparemos cada uma das curvas.

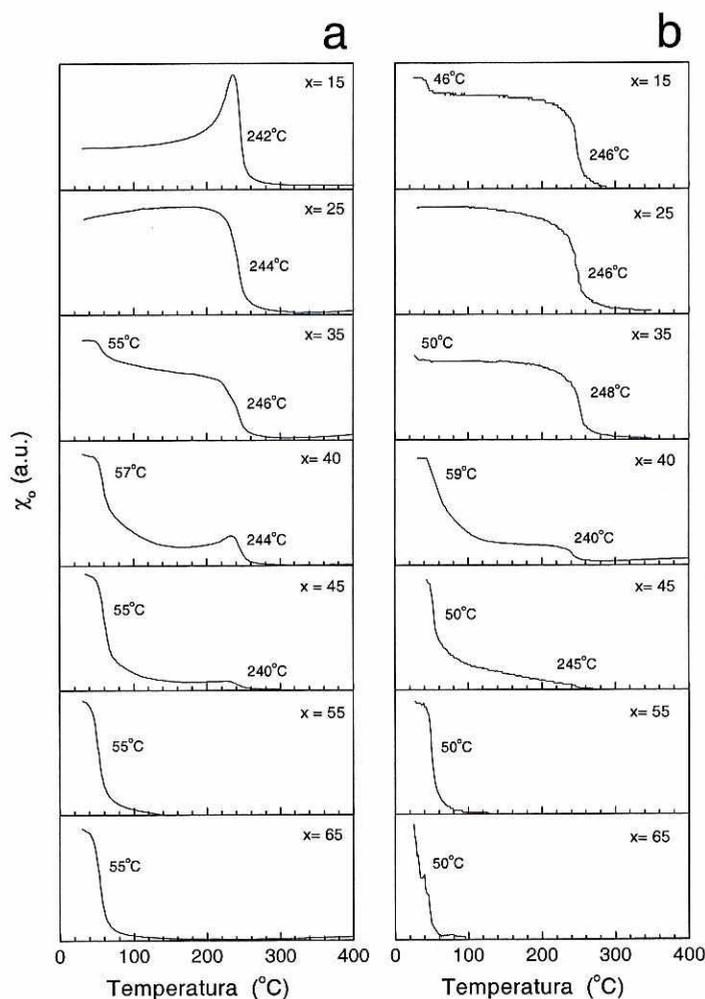


Fig. 4.1 Estudo da dependência da magnetização com a temperatura do sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ para concentrações $15 \leq x \leq 65$, a) no estado bruto de fusão, b) após tratamento térmico a 600°C durante 2 horas.

Para $x = 15$, que corresponde à liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, lembramos que nesta composição somente temos a fase A_1 . Na curva pode-se observar o máximo de Hopkinson característico desta fase. Temos uma transição perto de 246°C e acima desta temperatura os valores da magnetização caem a zero rapidamente.

Para concentrações de Fe superiores a $x=15$, as curvas termomagnéticas não tem mais o efeito Hopkinson. A curva para a concentração de $x= 25$ é caracterizada por um valor mais ou menos constante do momento magnético, à medida que a temperatura sobe. Perto de $220^\circ C$ começa a descer até zerar completamente o sinal. A transição ocorre na temperatura de $244^\circ C$.

Esta temperatura coincide com a da fase A_1 . O fato de nesta concentração, não aparecer o máximo de Hopkinson, pode ser atribuído ao fato que o tamanho de grão das partículas relacionadas com A_1 tenha crescido com o incremento do conteúdo de Fe e, portanto, tenhamos partículas de tamanhos maiores que para $x= 15$, como vai ser analisado na micrografia feita nesta liga.

Para as concentrações $x= 35, 40$ e 45 , além da transição a $246^\circ C$ já discutida no caso de $x= 25$ aparece outra transição em torno de $55^\circ C$. O valor desta temperatura corresponde à T_C que apresenta o composto Nd_2Fe_{17} , [44]. Por tal motivo, associamos esse valor à presença desta fase na liga.

Na medida que se incrementa o conteúdo de Fe, a contribuição relativa da fase Nd_2Fe_{17} ao momento magnético total da amostra torna-se cada vez maior. A partir do valor de $x= 55$, a fase A_1 desaparece e só aparece a fase Nd_2Fe_{17} .

O valor da temperatura de Curie da fase 2-17 não muda, ainda que o carbono seja um dos elementos que compõem a liga. No capítulo anterior, foi analisado o fato que nenhuma das fases presentes, nos sistemas estudados, mudam as temperaturas de Curie em relação às fases originais com adição de carbono. Concluiu-se que o carbono não deveria formar parte das estruturas daquelas fases. Devido à afinidade dos elementos de terras raras de absorver em grandes quantidades elementos leves tais como o carbono, hidrogênio e nitrogênio, os compostos RE_2Fe_{17} , absorvem grandes quantidades destes elementos, que vão se incorporar nos sítios intersticiais da estrutura cristalina (Th_2Zn_{17}) [93]. Assim, a distância entre os átomos de Fe aumenta, eles ficam mais próximos dos átomos de RE e a interação de troca, que depende da posição dos

átomos, neste caso Nd-Fe, aumenta, levando como resultado um aumento na T_C^1 da fase 2-17². No caso de nossas ligas isso, aparentemente, não ocorre, sugerindo, pois, que o carbono não se incorpora na fase 2-17.

4.2.1.b)- Observação da Microestrutura por microscopia óptica.

Nas figuras 4.2 até a figura 4.7, apresentamos um conjunto de micrografias das ligas $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, no estado bruto de fusão, para as concentrações $x = 15, 25, 35, 40, 45, 55$. O caso de $x = 65$ não é apresentado pois neles não temos alterações com relação ao caso de $x = 55$.

No caso da liga com $x = 15$ (Fig.4.2)³, lembramos que existe uma grande variedade de fases. Os grãos cinza correspondem ao Nd. As linhas escuras, no interior dos grãos de Nd, todas elas orientadas numa direção preferencial dos grãos, que assemelha a defeitos de empilhamentos. Os grãos com contorno preto são associados às fases de Nd-C. O eutético intergranular é identificado por $A_1 + Nd$ e a fase brilhante (A_1) em torno dos grãos de Nd.

À diferença desta, no caso de $x = 25$ (Fig.4.3), aparecem agulhas muito longas, com contornos não bem definidos e que se cruzam entre si. Esta microestrutura se assemelha à da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ logo após ser tratada termicamente, Fig 3.8. Nesses casos os pequenos cristais na forma de agulhas foram associados à formação da fase D_1 . A diferença existente entre as duas microestruturas se refere ao tamanho dos cristais: no caso de $x=25$ as agulhas são de tamanho maior.

¹ No Capítulo 2 se discute a relação que existe entre a integral de troca e a temperatura de Curie.

² Existem compostos como o Sm_2Fe_{17} que apresenta uma anisotropia planar e a incorporação dos átomos intersticiais provocam uma mudança e adquirem uma anisotropia magnética axial.

³ A discussão das fases que aparecem na micrografia da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ foi analisada no Capítulo 3, seção 3.2.3, fig.3.7.

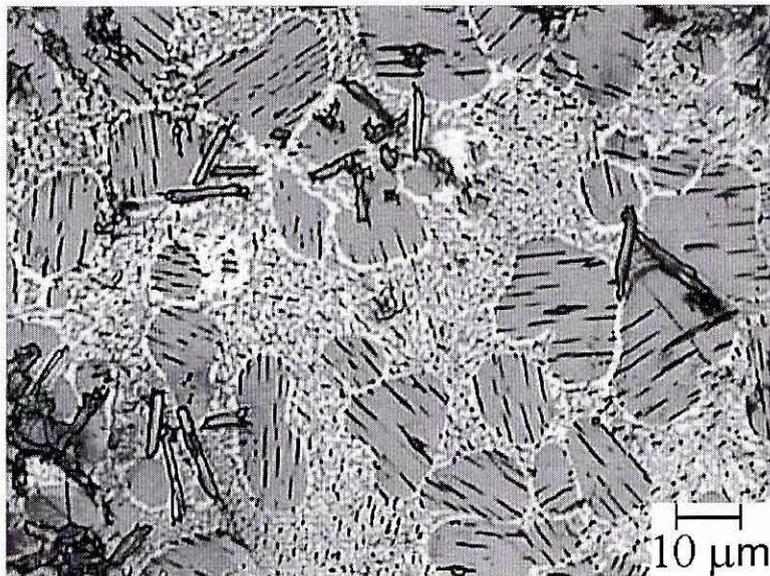


Fig. 4.2. Micrografia da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ no estado bruto de fusão.

Estas agulhas vão aparecer em quantidades apreciáveis até a concentração $x=45$. Segundo as curvas de TMA (Fig. 4.1) a transição observada em torno de 246°C e que, para as ligas no estado bruto de fusão foi identificada como A_1 , aparece até a concentração $x=45$. Por outro lado, o eutético fino correspondente à microestrutura de A_1 , não está presente nestas micrografias. Por isso associamos estas agulhas à fase D_1 , mesmo que as temperaturas de Curie sejam semelhantes.

Existem trabalhos que se referem à fase A_1 , obtidas sob determinadas condições (esfriamento rápido usando a técnica de “*melt-spinning*”) onde se pode observar uma microestrutura similar a esta [110], mas como as técnicas de obtenção não se ajustam às nossas, decidimos continuar com a nossa nomenclatura.

Agora se explica o fato de não aparecer o máximo de Hopkinson nas curvas de magnetização com temperatura. Na microestrutura não se observa uma fase eutética, como se observa no caso de $x=15$, o tamanho dos grãos é maior para $x=25$ e o comportamento do sistema deixa de ser monodomínio.

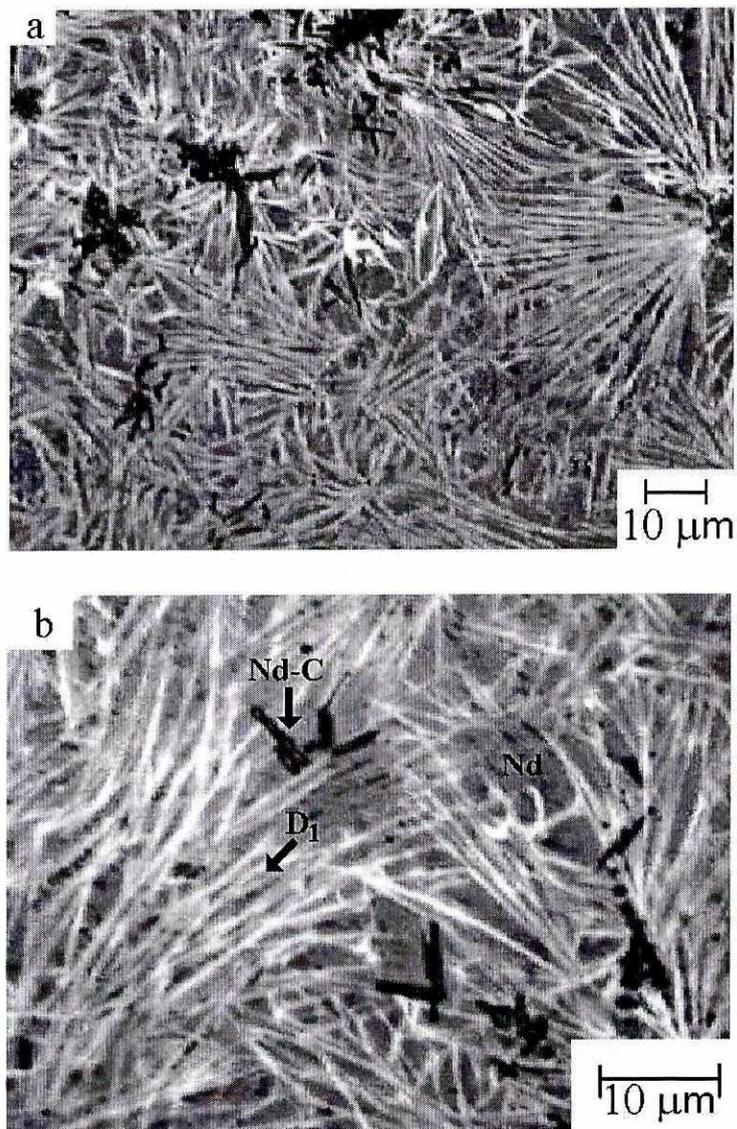


Fig.4.3 Micrografia da liga $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ no estado bruto de fusão com diferentes aumentos.

Na micrografia desta liga não se observa os grãos correspondentes à fase 2-17, o que se ajusta às medidas de TMA.

Uma maior resolução nos permite observar embaixo destas agulhas os grãos de Nd na forma primária (ou na fase pura), com as linhas escuras neles (Fig.4.3b). Também pequenas quantidades de grãos pretos (em quantidade aparentemente menor que no caso $x=15$) que associamos a compostos do tipo Nd-C, podem ser observados.

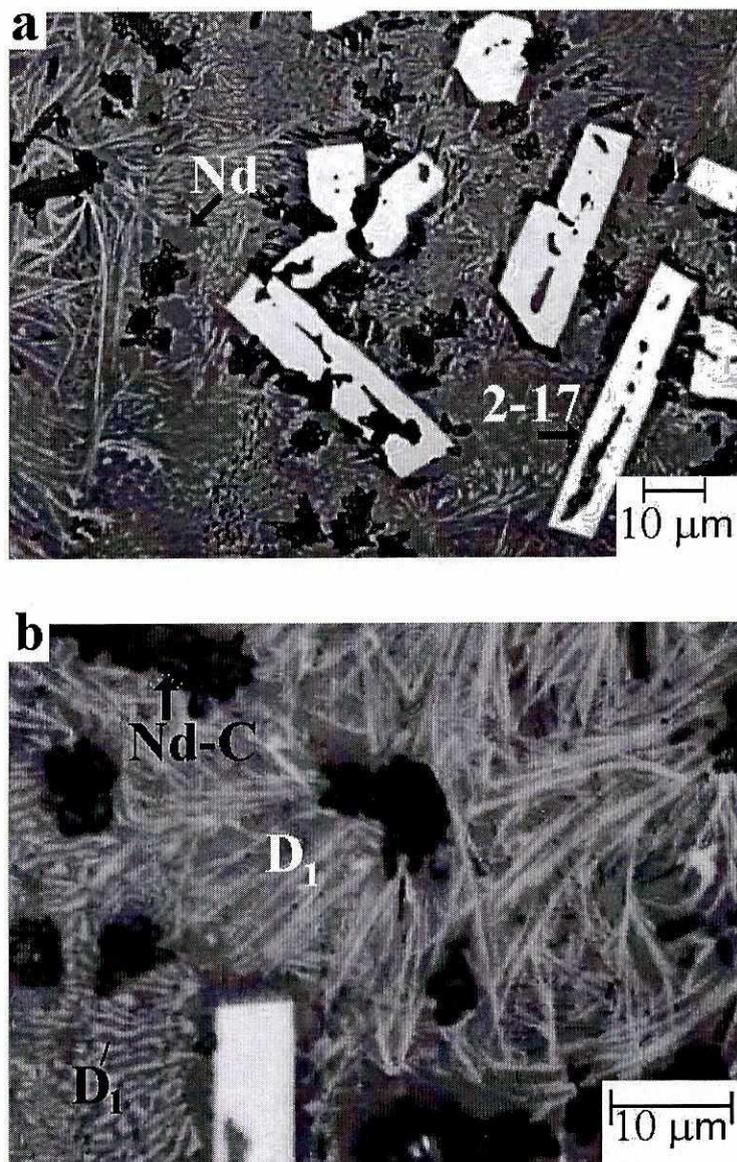


Fig. 4.4. Micrografia obtidas a diferentes aumentos para a liga $Nd_{60}Fe_{35}C_5$ no estado bruto de fusão.

No caso da micrografia para a concentração de $x = 35$, Fig.4.4, pode-se notar a presença das fases anteriores. Nesta micrografia é possível apreciar a presença de duas populações de agulhas de diferentes tamanhos (D_1 e D_1'). Um aumento maior, Fig. 4.4 b, nos permite observar melhor estas populações. Também dá para perceber a presença dos carbeto de Nd (grãos escuros) e no interior deles pequenos precipitados em forma arredondada, podem ser percebidos.

Além dessas fases, uma outra microestrutura, na forma de paralelepípedos, que não foi observada nas concentrações anteriores aparece neste caso. De acordo com os

resultados das curvas de TMA, e pela forma dos cristais, associamos esta microestrutura com à fase Nd_2Fe_{17} .

No caso de $x = 40$ a micrografia se apresenta na figura 4.5. A microestrutura não tem maiores mudanças com relação ao caso anterior. Continuam aparecendo as mesmas fases já discutidas e existe uma correspondência com as fases detectadas nas curvas de TMA.

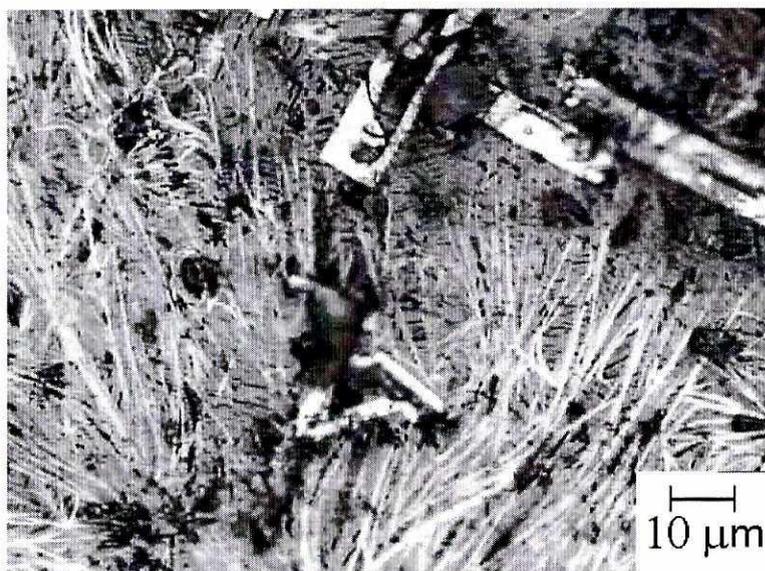


Fig. 4.5. Micrografia da liga $Nd_{55}Fe_{40}C_5$ no estado bruto de fusão.

Na concentração $x=45$, a fase na forma de agulhas ainda continua presente, agora em quantidade, aparentemente, menor, Fig.4.6a. A micrografia feita revela um aumento da quantidade e do tamanho do grão da fase na forma de paralelepípedos (fase Nd_2Fe_{17}).

Uma fotografia com um aumento maior nesta composição nos permite observar as agulhas correspondentes à fase D_1 e, também uma região brilhante (pontos). Tendo em conta a quantidade deles e os resultados das curvas termomagnéticas, achamos que os pontos brilhantes (I) podem corresponder a um estágio primário da fase 2-17 (Fig.4.6b). De acordo com as curvas de TMA a fase magnética fundamental corresponde à fase 2-17.

Grãos cinza de diferentes tonalidades podem ser observados: de tamanho menor aparecem grãos cinza menos escuros (c_2) e de tamanho maior e bem contornados

estão grãos cinzas mais escuros (c_1). Estes grãos são identificados por compostos tipos Nd-C que podem ser formados.

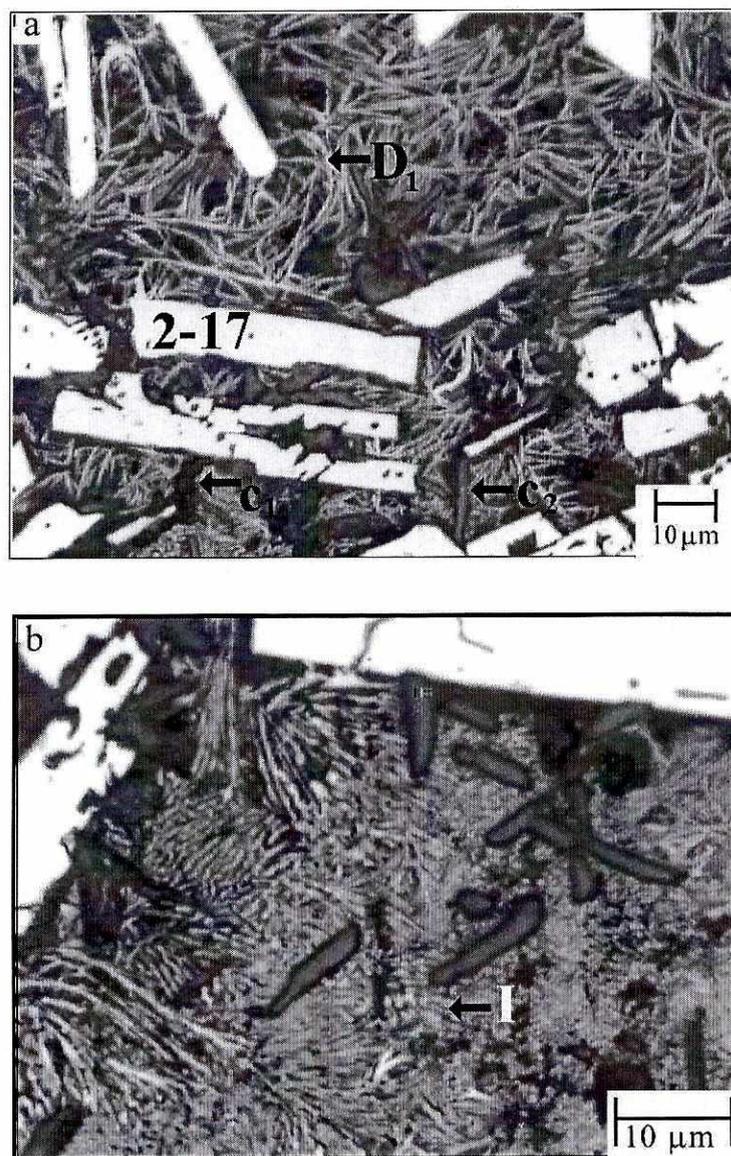


Fig.4.6. Micrografia da liga $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ no estado bruto de fusão para $x=45$ (a), para se ter uma melhor visibilidade se apresenta um maior aumento em (b).

Na concentração $x=55$, segundo as curvas de TMA, só uma fase magnética é detetada e corresponde aos grãos da fase brilhante que aparece na micrografia da Figura 4.7. Esta fase corresponde à fase Nd_2Fe_{17} . Pode-se notar neste caso que os contornos destes grãos não estão bem definidos, uma película cinza os recobre, mostrando assim o efeito corrosivo dos compostos Nd-C.

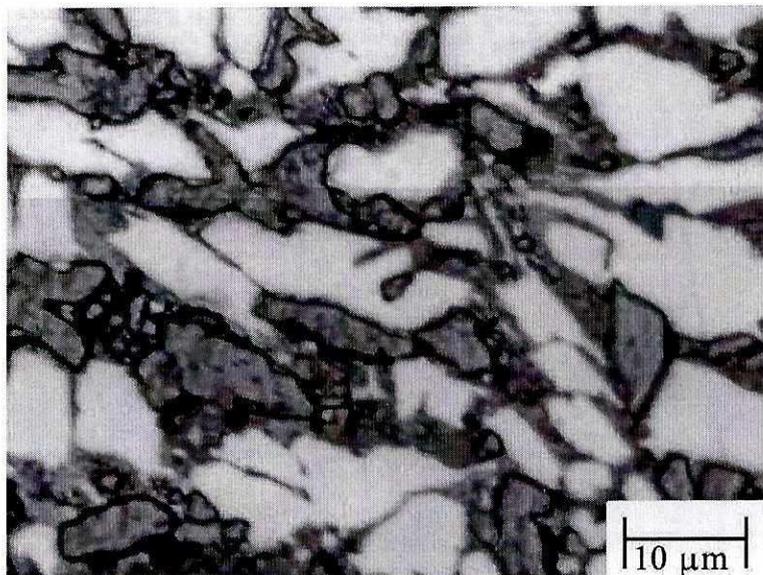


Fig.4.7. Micrografia da liga $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ para a concentração $x=55$, no estado bruto de fusão.

A micrografia feita na concentração $x=65$ não está sendo apresentada pois a microestrutura é similar à da concentração $x=55$. De acordo com as curvas de TMA e as medidas magnéticas, estas concentrações tem as mesmas fases do ponto de vista magnético.

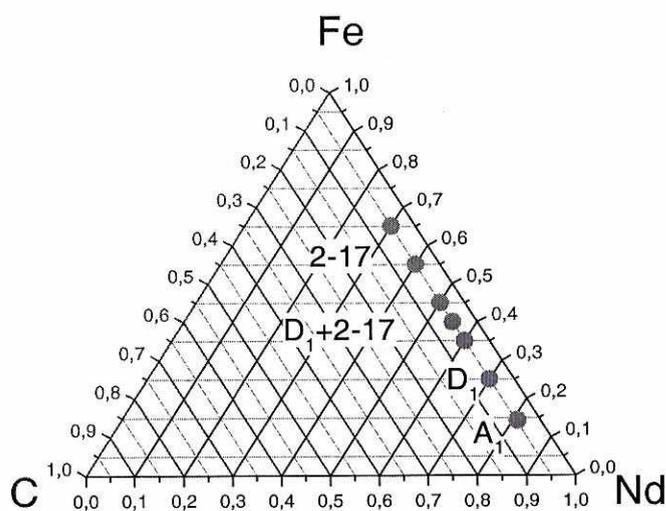


Fig. 4.8 Resumo das fases observadas no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ no intervalo de concentrações de $15 \leq x \leq 65$, no estado bruto de fusão¹.

¹ Embora que o esquema não corresponda a um diagrama de fases, resulta de utilidade na hora de identificar cada região com as fases que foram formadas.

Um esquema das fases observadas no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ pode ser visto na figura 4.8, para o intervalo de concentrações de Fe dado entre $15 \leq x \leq 65$ em quatro regiões de coexistência de fases.

Para $x=15$ só temos a fase A_1 , na concentração $x=25$ aparece a fase D_1 , no intervalo $35 \leq x \leq 45$ coexistem D_1 e a fase Nd_2Fe_{17} , e para $55 \leq x \leq 65$ só aparece a fase Nd_2Fe_{17} . Então analisemos a evolução destas fases com o tratamento térmico a $600^\circ C$ por 2 horas.

4.2.2- Amostras tratadas termicamente.

4.2.2.a) Fases encontradas na análise termomagnética.

Na fig. 4.1b mostramos as curvas termomagnéticas feitas no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ após tratamento térmico a $600^\circ C$ durante 2 horas. Para $x=15$ pode-se notar a presença de uma pequena queda nos valores da magnetização para $46^\circ C$, que associamos à fase Nd_2Fe_{17} , segundo foi discutido no capítulo anterior. Logo após, para a temperatura de $246^\circ C$ temos uma queda total da magnetização. Esta transição é associada à fase D_1 . Quantitativamente esta transição é maior do que a correspondente à fase Nd_2Fe_{17} , o que sugere que a fase D_1 seja, nesta composição, magneticamente majoritária e ocupe um maior volume na liga.

A transição que corresponde à fase 2-17 não foi observada na liga com $x=25$, onde só se observa uma única transição, a qual tem lugar aos $248^\circ C$ e a associamos à presença da fase D_1 .

Para $x=35$ a situação que tínhamos para o caso $x=15$ está de volta, uma pequena queda nos valores da magnetização é observada na temperatura perto de $50^\circ C$ que corresponde à temperatura de Curie da fase 2-17. A queda maior ocorre a $248^\circ C$. Assim, a fase D_1 apresenta uma maior contribuição ao sinal do momento magnético da amostra e coexiste com a fase 2-17 para esta concentração.

A coexistência destas duas fases também vai ser observada no caso da concentração $x=40$, com a grande diferença que a contribuição de cada uma destas fases individualmente ao sinal do momento magnético total da amostra à temperatura ambiente se inverte. A maior contribuição corresponde à fase Nd_2Fe_{17} , observando-se uma queda maior dos valores da magnetização na temperatura de $50^\circ C$. A queda que ocorre na temperatura de $240^\circ C$ corresponde à T_C da fase D_1 .

Para $x=45$, observamos uma queda bem definida na temperatura dos $50^\circ C$, mas a magnetização não vai a zero completamente para temperaturas acima desta, continua descendo suavemente até atingir o valor de $245^\circ C$, onde faz zero completamente, mostrando assim que pequena quantidade de D_1 ainda continua presente.

Seguindo o comportamento destas curvas, pode-se notar de maneira quantitativa que a fase 2-17 vai ganhando em proporção na liga à medida que a fase D_1 diminui com o aumento do conteúdo de Fe, até chegar a $x=55$ onde já não é mais formada. Para $x \geq 55$ aparece só a fase magnética Nd_2Fe_{17} . Assim vemos que a fase D_1 é formada para $x \leq 45$ e vai ser fase magnética majoritária no intervalo $15 \leq x \leq 35$.

4.2.2.b)- Análise microestrutural após o tratamento térmico.

No capítulo anterior, Fig. 3.7, as fases que foram identificadas para a liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ são:

- a) Uma forma de agulhas, de dois tipos de diferentes tamanhos. Esta fase foi associada com a morfologia da fase D_1 .
- b) Grãos de terra rara com diferentes tonalidades em seu interior, o que sugere a formação de carbetos de terra rara.
- c) Grãos de Nd-C com fronteiras bem definidas.

Na figura 4.9. voltamos a apresentar esta micrografia, agora com menor aumento.



Fig. 4.9 Micrografia da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, após ter sido tratada térmicamente a $600^\circ C$ por duas horas. O aumento nesta micrografia é menor que a apresentada na figura 3.7.

Uma visão geral da microestrutura da liga para a concentração $x=25$, após o tratamento térmico é mostrada na figura 4.10. Com relação à microestrutura da liga para $x=15$, a não ser pela diferença que os grãos de Nd agora não estão tão bem definidos, a microestrutura não muda muito.

À primeira vista, a microestrutura não difere muito daquela no estado bruto de fusão. Segundo as curvas de TMA, temos uma transição na mesma temperatura e a forma das curvas são muito similares.

Na medida que se incrementa o conteúdo de Fe, o sistema vai se comportar de modo similar ao sistema no estado bruto de fusão. A primeira impressão é que o tratamento térmico só produz um leve aumento no tamanho do grão, de uma determinada fase, mas no sentido geral não apresenta muita diferença.



Fig. 4.10. Micrografia da liga $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ após o tratamento térmico.

Para a concentração de Fe $x=35$, a microestrutura é muito similar à que possui a amostra com concentração de $x=40$ e que apresentamos na figura 4.11. Nela pode se observar o incremento do tamanho dos grãos da fase 2-17.



Fig. 4.11. Micrografia da liga $Nd_{55}Fe_{40}C_5$ após o tratamento térmico.

Na fotografia podemos observar furos nos grãos da fase Nd_2Fe_{17} , que mostram o caráter corrosivo dos carbetos que se formam. O tamanho dos grãos associados à fase D_1 aparentemente permanecem praticamente inalterados.

Na figura 4.12a, se apresenta a microestrutura da amostra com $x=45$. A microestrutura apresentada na figura 4.12.b corresponde à concentração $x=55$.

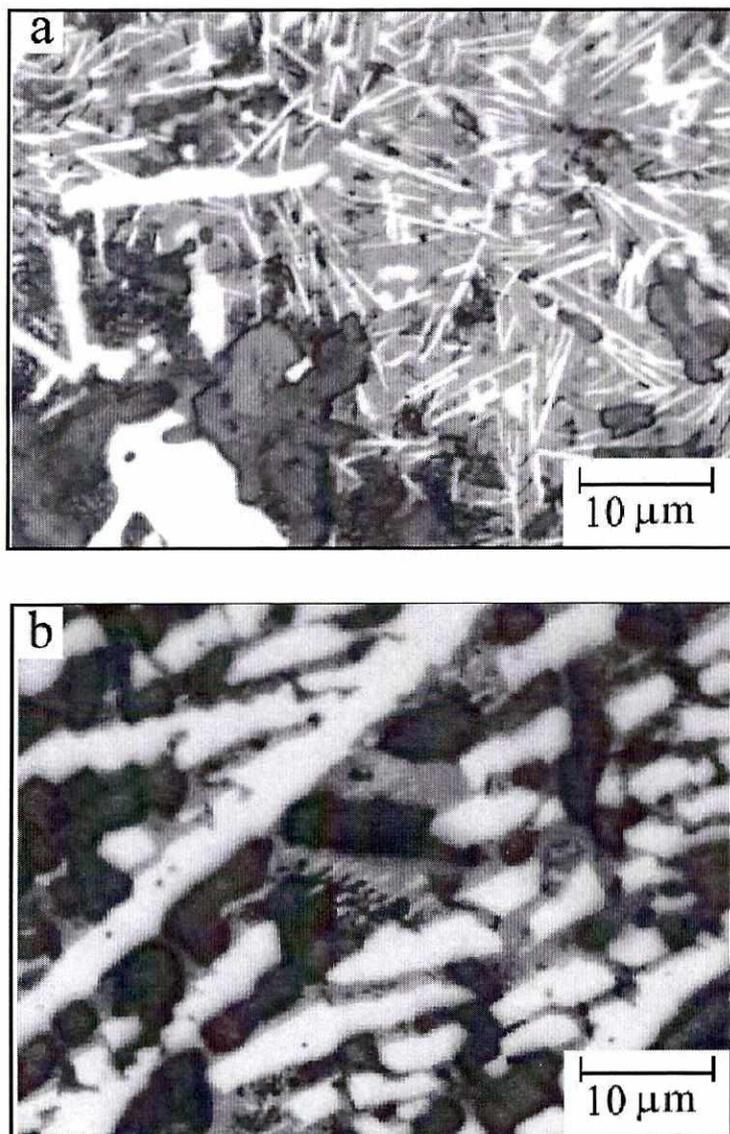


Fig. 4.12. Micrografias feitas na liga $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ para as concentrações: $x=45$ (a) e $x=55$ (b).

No caso da composição $x=45$ pode-se notar que a fase D_1 encontra-se mais dispersa na matriz em comparação com a amostra no estado bruto de fusão (ver Fig. 4.6b). As agulhas são menos compridas e possuem contornos bem definidos. Aqueles pontos brilhantes resultam agora mais grossos. O fato de não achar uma transição definida para a fase D_1 nesta concentração nas curvas TMA, deve-se à pequena quantidade desta fase na liga, também na micrografia se percebe pequenas quantidades da fase na forma de agulhas.

Na foto, nota-se também o incremento do tamanho das fases Nd-C, os grãos pretos apresentam bem contorneados. Embaixo das agulhas se percebe a matriz de cor cinza.

Na composição com $x = 55$ (Fig.4.12.b) aparecem as fases: Nd_2Fe_{17} , os grãos brilhantes, com contornos irregulares, devido à ação dos compostos de Nd-C. Estes compostos são identificados mediante os grãos cinza escuros. Os grãos cinza claro correspondem à matriz, mas não posso afirmar que eles não sejam outro composto tipo Nd-C, com composição diferente. Esses compostos não apresentam interesse do ponto de vista das propriedades magnéticas.

4.2.3- Propriedades magnéticas do sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$.

4.2.3.a)- Propriedades Magnéticas à Temperatura Ambiente.

As propriedades magnéticas de um composto têm estreita relação com a microestrutura que ele possui. Grandezas como o valor de μH_C vão depender do tamanho de grão assim como da composição de fases.

As curvas de magnetização inicial mostram o processo de inversão da magnetização que tem lugar na liga e, como foi visto no capítulo 1, encontram-se relacionados com a microestrutura da amostra.

Se as paredes de domínio podem movimentar-se facilmente dentro do grão, então o mecanismo responsável pelos processos de magnetização será a nucleação, fig.4.13a . Os valores da susceptibilidade a baixos campos aplicados vai ser muito grande e vai estar determinada pelo deslocamento reversível das paredes e rapidamente, o valor de M_S vai ser alcançado.

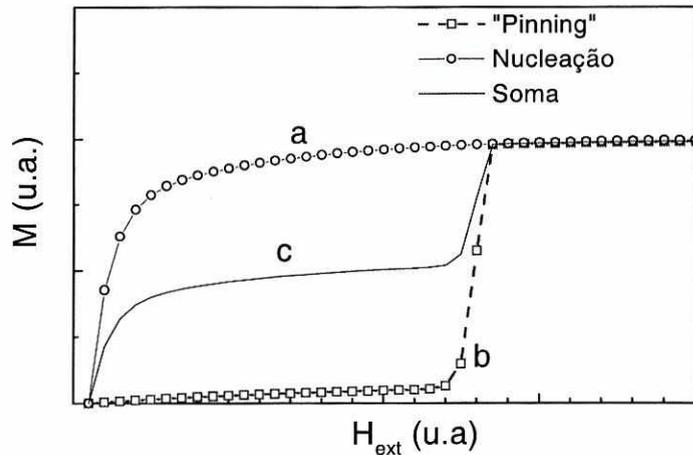


Fig.4.13¹ Curvas de magnetização inicial; a) governado por nucleação das paredes de domínios, b) mecanismo de aprisionamento das paredes, c) os dois mecanismos ocorrendo simultaneamente no mesmo material.

Se as paredes de domínio não podem se movimentar livremente dentro do grão, elas serão aprisionadas em determinados sítios, chamados sítios de “pinning”, ou sítios de aprisionamento. O mecanismo será, então, o aprisionamento das paredes de domínio, e os valores da susceptibilidade para baixos campos será muito baixo, e precisa-se de campos altos capazes de fornecer a energia necessária para que as paredes de domínios possam transpor a barreira de energia associada aos centros de “pinning”, o qual vai ser caracterizado por um salto na curva inicial de magnetização, Fig. 4.13b.

A curva da figura 4.13c, foi apresentada para ilustrar o que aconteceria num material em que estivessem ocorrendo os dois processos simultaneamente. Na realidade, neste caso, a forma da curva inicial da magnetização vai depender de qual dos dois processos ocorre com maior força.

Na figura 4.14-1 se apresentam os ciclos de histeresis para as ligas $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ e $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ corresponde ao estado bruto de fusão, mentras que na figura 4.14 se apresentam as curvas iniciais de magnetização para as duas ligas. Para o caso dos ciclos de histereis, na liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ aparece um pequeno bico na curva de desmagnetização, no segundo quadrante do ciclo, o qual não aparece para o caso da liga $Nd_{70}Fe_{25}C_5$. Este

¹As curvas apresentadas correspondem a uma simulação e são apresentadas com a finalidade de esquematizar os mecanismos de magnetização que ocorrem nos imãs.

bico é simétrico e aparece novamente na curva no quarto quadrante, para valores de campos positivos.

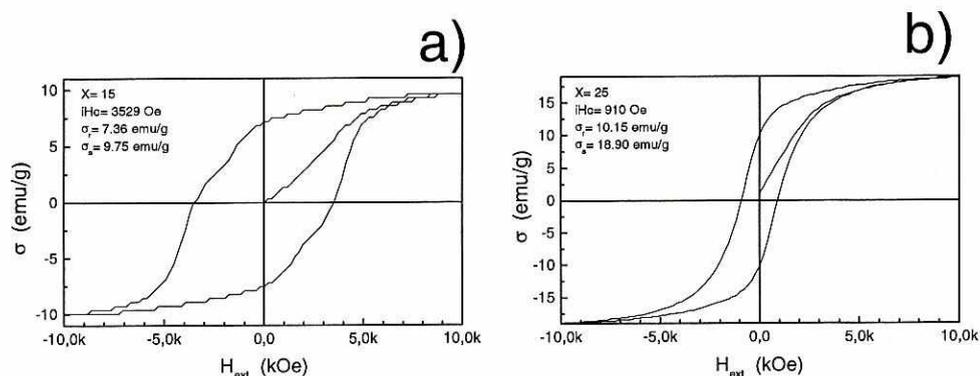


Fig.4.14-1 Curvas de magnetização para as composições: a) $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, b) $Nd_{70}Fe_{25}C_5$, no estado bruto de fusão.

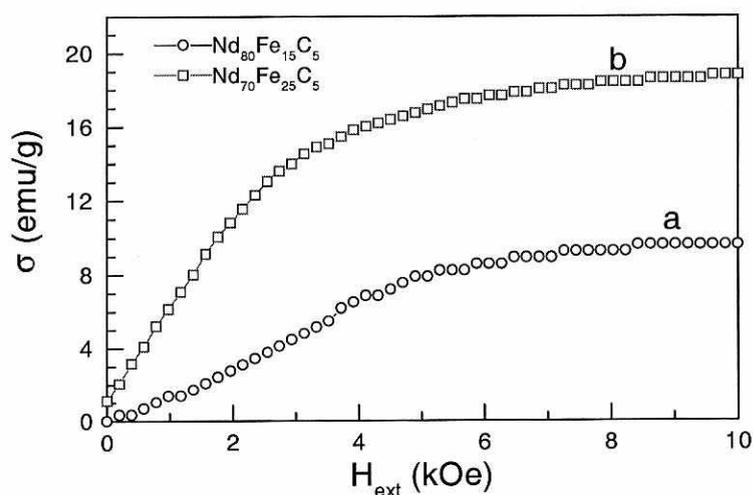


Fig.4.14 Curvas iniciais da magnetização para as composições: a) $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, b) $Nd_{70}Fe_{25}C_5$, no estado bruto de fusão.

Segundo o comportamento das curvas iniciais é possível ter uma ideia dos processos de magnetização que estejam ocorrendo no material, ainda não seja um analisis conclusivo, mas em unidade com os resultados de outras técnicas pode-se ter uma ideia dos processos de magnetização que estejam acontecendo, na realidade para ter a certeza de ser um ou outro processo devem de ser medidas e estudads outras magnitudes tais como a viscosidade magnética.

No caso da liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, figura 4.14a, temos uma rápida subida inicialmente, logo seguida de um pequeno degraão e continua de maneira linear até a

saturação. O valor da magnetização de saturação é pequeno e a curva é característica da aquela que apresentam os sistemas com formação de monodomínios. Se lembramos a existência do máximo de Hopkinson nesta liga, faz acreditar que a formação de estrutura monodominio é favorável. Enquanto que no caso da liga $Nd_{70}Fe_{25}C_5$, figura 4.14b, a curva inicial apresenta altos valores de magnetização e uma subida quase linear caracterizada por os procesos de nucleação de domínios. A microestrutura da fase magnética fundamental desta liga se apresenta como agulhas, enquanto que no caso anterior temos uma morfologia bem diferente, composta por um eutético fino, onde a formação de monodomínios é favorável. As mudanças na microestrutura refletem-se na curva inicial da magnetização.

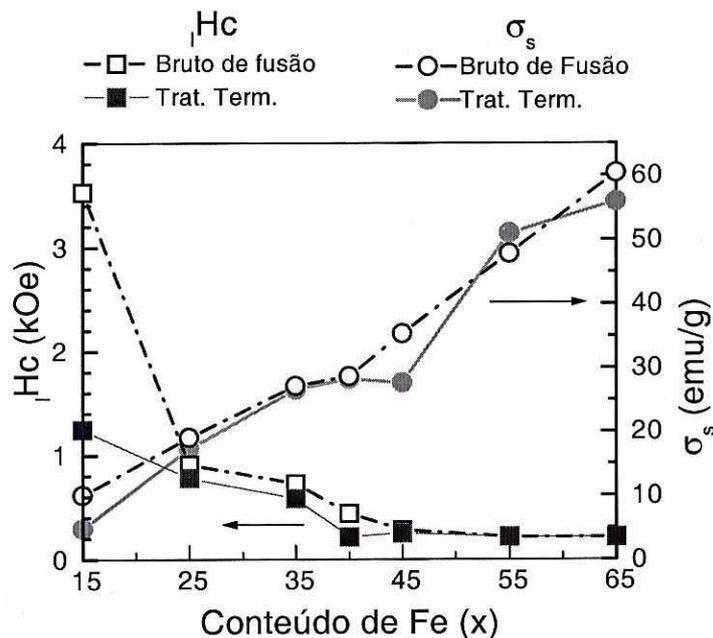


Fig. 4.15 Desenvolvimento dos valores de H_c à temperatura ambiente e σ_s em função do conteúdo de Fe no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, para as ligas no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico a $600^\circ C$ durante 2 horas.

Os resultados das medidas das propriedades magnéticas confirmam as mudanças que ocorrem nas ligas ao variarmos o conteúdo relativo de Nd-Fe. Na Fig.4.15 se apresenta os resultados dos ciclos de histerese no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ no intervalo de composições $15 \leq x \leq 65$. Observa-se no estado bruto de fusão, que o valor de H_c (a temperatura ambiente) cai de 3,6 kOe, que possui a amostra para $x= 15$, até 0,9 kOe para o caso de $x= 25$. A partir desta concentração os valores de H_c continuam

diminuindo, mas agora de forma mais suave, até alcançar o valor de 0,2 kOe, para $x=45$. A partir deste valor, os valores de iH_c permanecem constantes ainda que o conteúdo de Fe esteja variando.

É importante ressaltar a concordância que existe entre os resultados obtidos por diferentes técnicas de medição. Nas curvas termomagnéticas, a fase D_1 aparece até a concentração $x=45$; as agulhas são observadas até essa concentração e os valores de iH_c vão diminuindo com o aumento do conteúdo de Fe até a concentração $x=45$.

A queda do valor de iH_c que temos para $x=25$, responde ao aumento do tamanho de grão, que concorda com os resultados da micrografia (fig.4.3). Além disso, o fato de observarmos o máximo de Hopkinson nas curvas de TMA só na concentração $x=15$ se ajusta completamente ao aumento do tamanho de grão que tem lugar para concentrações superiores e corresponde às mudanças das propriedades magnéticas. A microestrutura desta composição mostra um incremento no tamanho das agulhas. Achamos que elas sejam a fase que determina as propriedades magnéticas da liga. Por isso, o valor do campo coercivo vai ter uma diminuição em relação ao caso de $x=15$.

O aumento dos valores de σ_s responde ao incremento do conteúdo de Fe na liga e à formação da fase Nd_2Fe_{17} , a qual possui uma alta M_s .

Para o caso das amostras após o tratamento térmico temos algumas pequenas mudanças no caso de $x=15$.

Na figura 4.16-1 se apresentam os ciclos de histeresis para as ligas $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ e $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ corresponde ao estado após o tratamento térmico, mentras que na figura 4.16 a e b se apresenta as curvas de magnetização inicial após o tratamento térmico, feitas as duas ligas, $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ e $Nd_{70}Fe_{25}C_5$, respectivamente. Com relação ao caso de $x=15$ a curva inicial, comparada com a curva apresentada no estado bruto de fusão, mostra diferenças no seu comportamento. A curva se apresenta de forma semelhante às das ligas onde a fase determinante nas propriedades magnética tem morfologia de agulhas, o que concorda com a microestrutura observada neste caso, fig.4.9. Neste caso existe a tendência da predominância da nucleção em relação ao aprisionamento.

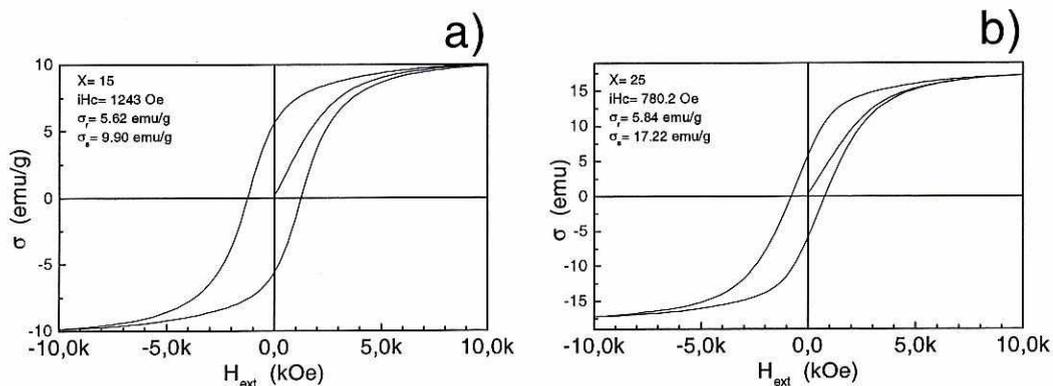


Fig.4.16-1 Curvas de magnetização para as composições: a) $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, b) $Nd_{70}Fe_{25}C_5$, no estado após o tratamento térmico.

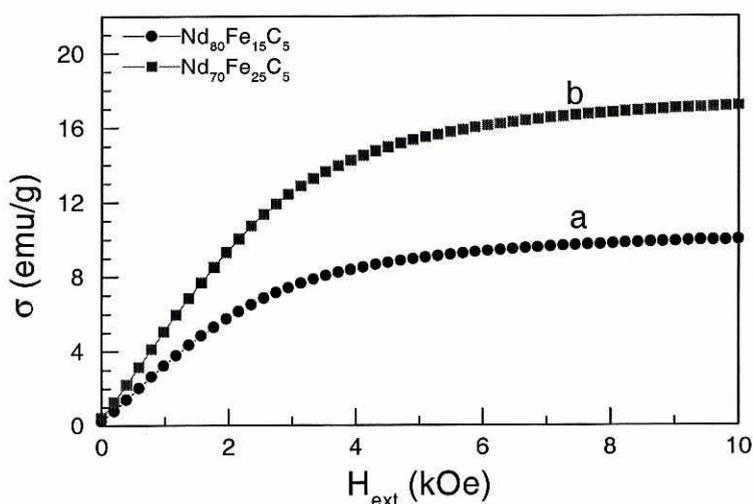


Fig.4.16 Curvas iniciais da magnetização para as composições: a) $Nd_{80}Fe_{15}C_5$, b) $Nd_{70}Fe_{25}C_5$, após o tratamento térmico a $600^\circ C$ durante duas horas.

Para o caso da liga com concentração $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ a curva inicial não apresenta mudanças significativas com relação ao estado bruto de fusão.

Nas amostras recozidas os resultados dos ciclos de histerese aparecem na figura 4.15.

O comportamento de iH_C é similar ao estado bruto de fusão. Para tentar explicar este fato lembremos a microestrutura observada nestas amostras. Basicamente, a microestrutura, relacionada com a composição das fases, é similar nos dois estados. Além do crescimento no tamanho das agulhas, ao incrementarmos o conteúdo de Fe, temos também a formação da fase Nd_2Fe_{17} , formada por paralelepípedos os quais vão

aumentar seu tamanho na medida em que se incrementa o conteúdo de Fe. Isso prejudica o desenvolvimento de altas coercividades na liga.

Já quando a fase Nd_2Fe_{17} passa a ser a que determina as propriedades magnéticas da liga, os valores do campo coercivo passam a ser os que podem ser desenvolvidos por essa fase.

Assim se conclui que a fase na forma de agulhas corresponde à fase que tem sido chamada de D_1 , e que ela aparece no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ até concentrações $x = 45$. A fase D_1 vai ser majoritária até $x = 35$, determinando as propriedades magnéticas da liga até essa concentração, mesmo que ainda esteja presente para concentrações superiores.

Com os resultados obtidos até agora temos o seguinte quadro:

As temperaturas de Curie das fases formadas no estado bruto de fusão são muito próximas às das fases que se encontram na liga após o tratamento térmico a $600^\circ C$ durante 2 horas. O mesmo acontece para os valores das propriedades magnéticas que são muito próximas para os dois estados. A proximidade não é só na magnitude das grandezas medidas, também a dependência destas grandezas com a temperatura ou com o conteúdo de Fe para os dois estados é muito similar. Tendo em conta que a fase A_1 é de composição binária Nd-Fe, e que ela possui um caráter metaestável, é de se esperar que ela não apareça neste sistema após o tratamento térmico. Sendo assim achamos que a fase D_1 esteja se formando desde a fusão.

Fatos como estes não são novidades: ter duas fases metaestáveis com aproximadamente a mesma T_C e o comportamento das propriedades magnéticas similar, nos estados bruto de fusão e após tratamentos térmicos curtos já tem sido relatado por outros autores. Na Tese de doutorado do Prof. Augusto C. Neiva, [73] ele apresenta precisamente a fase A_1 no sistema $Pr_{80}Fe_{20}$, semelhante a uma outra fase achada no sistema Pr-Fe-Al, com composição em torno de $Pr_{37}Fe_{58}Al_{15}$, que foi denominada fase μ [111]. Finalmente pela comparação dos espectros Mössbauer feitos nas duas fases Neiva conclui que A_1 e μ são semelhantes.

Anteriormente outros autores [103] estudaram e compararam as semelhanças entre as fases nos sistemas: Nd-Fe (A_1) e Nd-Fe-Al (μ), e encontraram uma fase

metaestável em amostras Nd-Fe tratadas termicamente por curtos períodos de tempo, menos fina que A_1 e com a mesma T_C desta. Além disso, pela semelhança entre os espectros Mössbauer, a fase menos fina correspondia-se ao espectro da fase A_1 . A composição desta fase menos fina era em torno de $Nd_{32}Fe_{68}$, semelhante à da fase μ (mesmo teor de Nd). Então, finalmente, devido à semelhança achada entre os espectros Mössbauer de A_1 no Nd-Fe e μ no Nd-Fe-Al, sugeriu que o Al neste sistema estabiliza a fase A_1 , concluindo então que a fase μ é a fase A_1 estabilizada com Al.

O caráter metaestável da fase A_1 é um fato bastante comprovado. Mas nosso resultado mostra que nas nossas condições de trabalho, o tratamento térmico a $600^\circ C$ durante duas horas, não modifica a fase presente no estado bruto de fusão. Então, a pergunta que se pode fazer é: será que a fase no estado bruto de fusão não é a fase A_1 ?

Analisemos agora o comportamento de nosso sistema para baixas temperaturas.

4.2.3.b)- Medidas da Susceptibilidade a baixas temperaturas.

Na figura 4.17 mostramos a dependência da susceptibilidade a.c. com a temperatura para o sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, no intervalo de concentração $15 \leq x \leq 65$. As medidas foram feitas em amostras na forma de paralelepípedos com dimensões $1 \times 1 \times 5$ mm, para não ter em conta o fator de desmagnetização. Aplicou-se um campo externo de 0.5 Oe com uma frequência de 500 Hz. Iniciamos a análise com a concentração $x=15$, a mesma que foi discutida no capítulo anterior, agora retomada para facilitar a discussão.

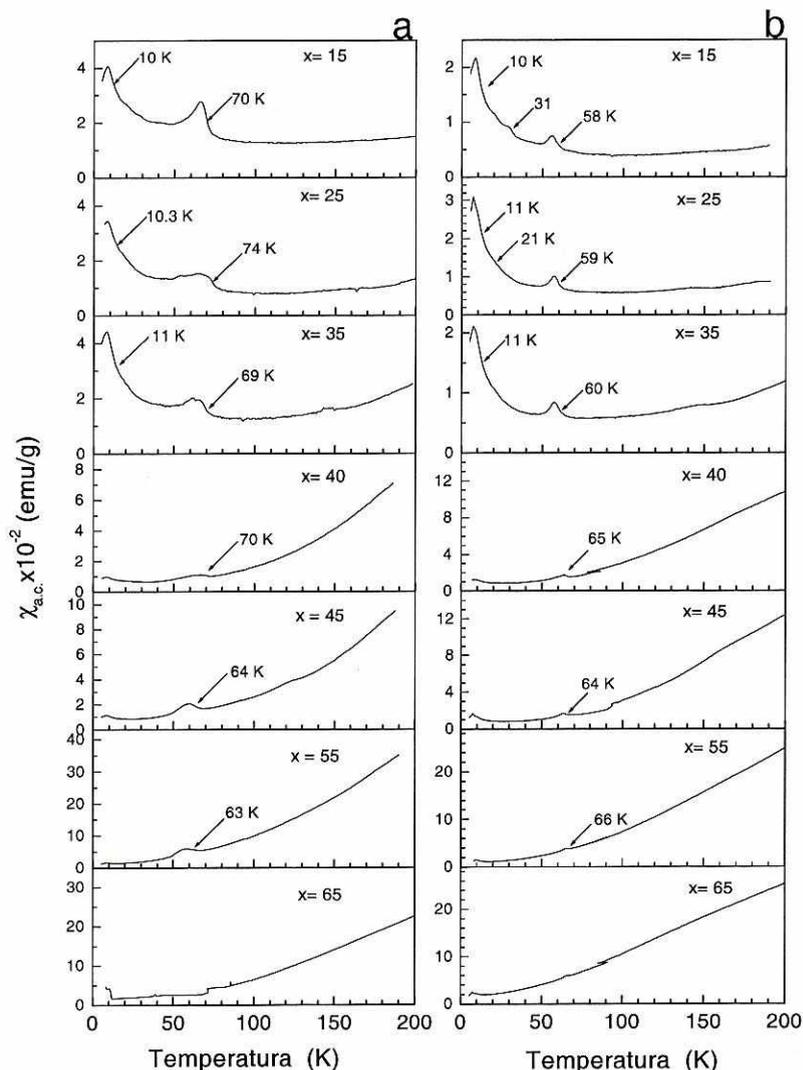


Fig. 4.17. Susceptibilidade magnética inicial (χ_{AC}) em função da temperatura para as ligas $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ no intervalo de composições $15 \leq x \leq 65$ e temperaturas entre $4,5 \leq T \leq 200$ K, no lado a) corresponde às amostras no estado bruto de fusão, no lado b) após o tratamento térmico.

Lembrando a análise feita no Cap. 3, item 3.2.4 (Fig. 3.8), temos uma transição em torno de 10K, que corresponde ao Nd que é o elemento majoritário em nosso sistema. Essa mesma transição é observada para todo o intervalo de composições tanto nas amostras no estado bruto de fusão (Fig. 4.17a) como após o tratamento térmico (Fig. 4.17b). A transição é mais perceptível para as concentrações abaixo de $x=35$ pois nesta concentração aparece a fase Nd_2Fe_{17} . Pode-se notar também que a inclinação da curva para altas temperaturas, aumenta na medida que se incrementa o conteúdo de Fe. Comparando a dependência dos valores da susceptibilidade a.c. ($\chi_{a.c.}$) com a temperatura, no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, em todo o intervalo de composições estudado,

tanto no estado bruto de fusão como depois do tratamento térmico a 600°C por duas horas, pode-se observar que têm um comportamento similar, para ambos estados.

Na temperatura em torno de 70 K se observa uma transição para todo o intervalo de composições. Esta transição corresponde a uma fase paramagnética à temperatura ambiente que tem essa temperatura para o ordenamento. Esta fase, como foi mencionado no capítulo anterior, pode ser a correspondente ao composto $Nd_5Fe_2C_6$ que consideramos como isomorfo ao $Nd_5Fe_2B_6$. O valor da temperatura não vai ser constante, mas as variações são pequenas.

Depois do tratamento térmico a 600°C a transição vai ser detectada em torno de 58K e vai ter um pequeno aumento até 66K para concentração $x = 55$. Uma razão por a qual tem lugar estas variações e o fato que a temperatura de tratamento térmico não é a estabelecida para a formação do composto $Nd_5Fe_2B_6$, também estamos assumindo que o composto $Nd_5Fe_2C_6$ é isomorfo ao $Nd_5Fe_2B_6$ e se forma nas mesmas condições, o qual não tem que ser assim. Na curva da susceptibilidade ac feita na liga $Nd_5Fe_2C_6$, aparece uma transição neste intervalo de temperatura, ver apêndice A-3.

4.2.3.c)- Propriedades magnéticas no intervalo de temperatura $4.2 \leq T \leq 200$ K. Medidas de μH_C e σ_S .

O estudo do comportamento das propriedades magnéticas do sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ com a temperatura, dará informação complementar para ajudar a entender as transformações de fases que têm lugar nas ligas com as mudanças do conteúdo de Fe. Em primeiro lugar estudaremos, para cada composição, a dependência das propriedades magnéticas σ_S e μH_C com a temperatura. Logo depois estudaremos as variações que possam ter estas grandezas em cada temperatura, na medida que se incremente o conteúdo de Fe.

As curvas de histerese, à diferentes temperaturas no intervalo entre 5K e 200K, foram obtidas a través do magnetômetro-susceptômetro Lakeshore descrito no capítulo 2. Na medição foi aplicado um campo magnético máximo de 50 kOe. Os valores de μH_C

foram determinados tomando-se o critério do máximo da derivada da curva de magnetização no segundo quadrante.

Na figura 4.18 são mostradas as curvas de histerese para a concentração de $x=25$ no estado bruto de fusão e logo após o tratamento térmico (Fig. 4.18 a e b, respectivamente). A escolha foi feita intencionalmente pois nesta concentração D_1 é a única fase magnética que aparece à temperatura ambiente. Com o objetivo de sermos ilustrativos se apresentam curvas só para 5 temperaturas.

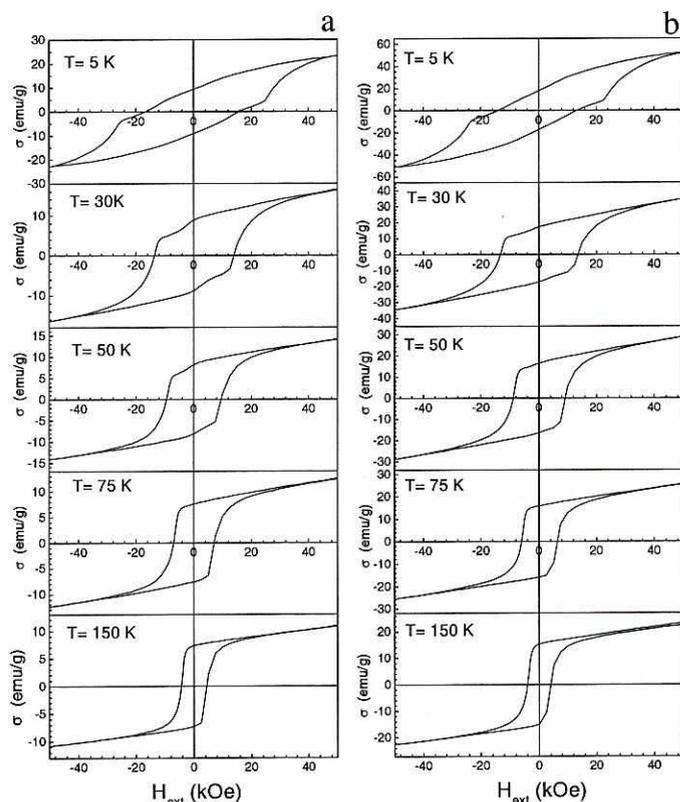


Fig. 4.18. Curvas de histerese da liga $Nd_{70}Fe_{25}C_5$, a) Para o estado bruto de fusão, b) após o tratamento térmico. Com o objetivo de sermos representativos só se apresentam as curvas nas temperaturas $T= 5, 30, 50, 75$ e 150 K.

Para $T= 5$ K, pode-se notar um bico na curva de magnetização, o qual vai aparecer até a temperatura de 50 K. Se determinamos os valores do campo coercivo, fazendo uso do critério da derivada da curva de magnetização, achamos dois valores: um correspondente a uma fase magneticamente mole, e que corresponde àquela fase que, segundo as curvas de susceptibilidade, foi ordenada aos 70 K, e o outro corresponde

a uma fase magneticamente dura, neste caso D_1 . Entre os estados bruto de fusão e após o tratamento térmico não achamos diferenças notáveis nas curvas de histerese.

Na figura 4.19 estão as curvas de histereses para a concentração $x = 45$, onde a fase Nd_2Fe_{17} é a fase que predomina nas propriedades magnéticas da liga. Neste caso só se apresentam as curvas feitas nas temperaturas $T = 5, 50$ e 150 K.

Em contraste com o caso anterior, agora as curvas de histerese não apresentam aquele bico. As curvas são diferentes e correspondem a uma fase magneticamente mole. Também não há diferenças significativas entre os ciclos feitos no estado bruto de fusão como após o tratamento térmico.

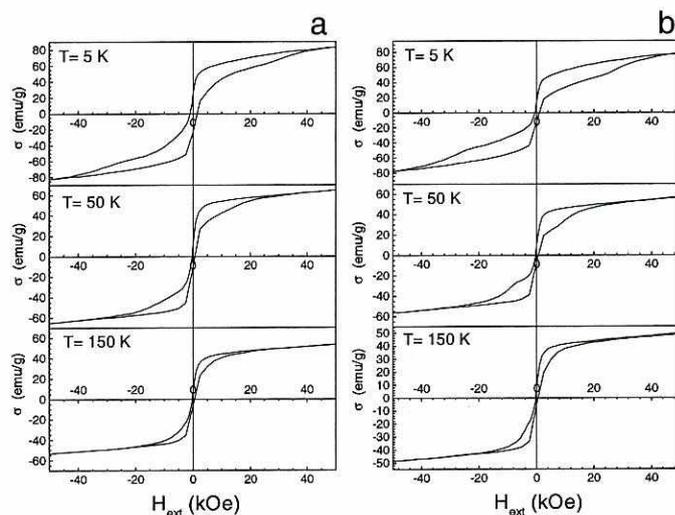


Fig. 4.19. Curvas de histereses da liga $Nd_{50}Fe_{45}C_5$, a) Para o estado bruto de fusão, b) após do tratamento térmico.

Na figura 4.20 apresentamos a dependência dos valores de μH_C e σ_S com a temperatura no intervalo de temperaturas $5 \leq T \leq 200$ e para as concentrações $15 \leq x \leq 45$.

Como foi mencionado anteriormente para o caso da concentração $x = 25$, a derivada da curva de magnetização tem dois máximos que correspondem a duas fases diferentes para as concentrações no intervalo $15 \leq x \leq 35$, uma fase magneticamente mole e outra fase magneticamente dura.

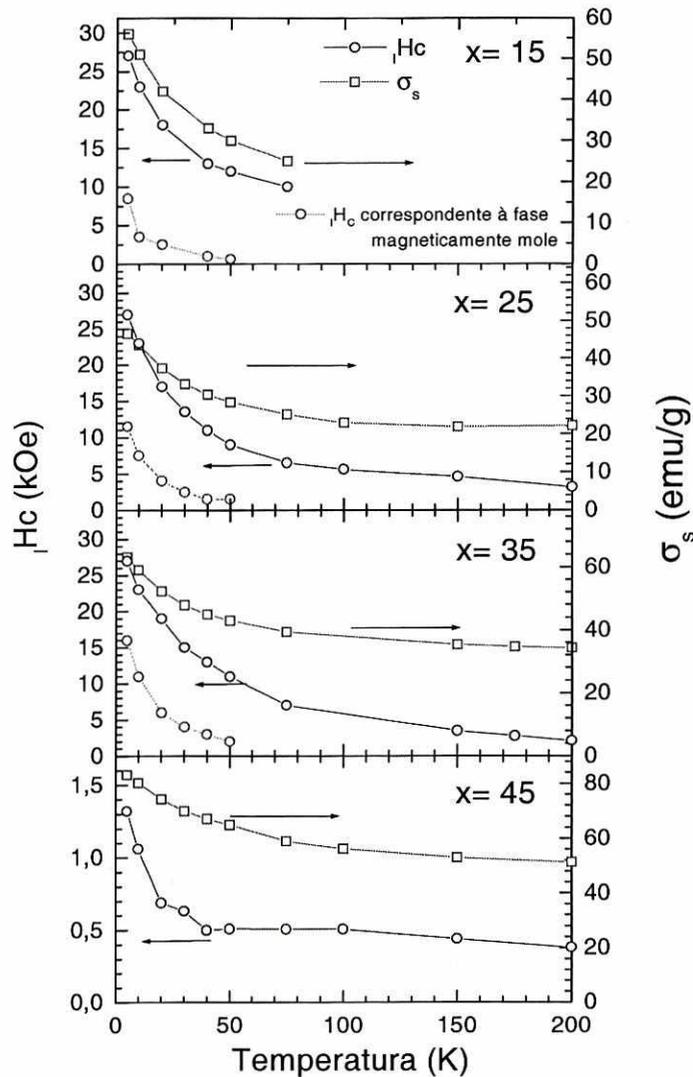


Fig. 4.20 Valores de H_c e σ_s em função da temperatura, para o sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, no estado bruto de fusão. As medidas foram feitas aplicando um campo magnético de 5 T.

A fase magneticamente dura foi associada com D_1 . Pode-se notar, para as concentrações $15 \leq x \leq 35$, o incremento que tem os valores da magnetização e o campo coercivo ao diminuirmos a temperatura. Para $T = 5K$ os valores do campo coercivo alcançam o valor de 25 kOe. Lembre-se que à temperatura ambiente o valor máximo do campo coercivo no sistema era 3,6 kOe para a concentração $x = 15$. Os valores da magnetização também vão aumentar ao diminuirmos a temperatura. A magnetização de saturação frequentemente aumenta ao diminuirmos a temperatura, devido à diminuição da energia térmica do sistema.

Em compostos intermetálicos terra rara-metal de transição, o íon trivalente da terra rara apresenta uma alta anisotropia. O incremento dos valores do campo coercivo ao diminuirmos a temperatura reflete a forte anisotropia magnetocristalina de D_1 , o que faz com que o campo de anisotropia de D_1 seja alto, que será discutido na seção 4-2-4.

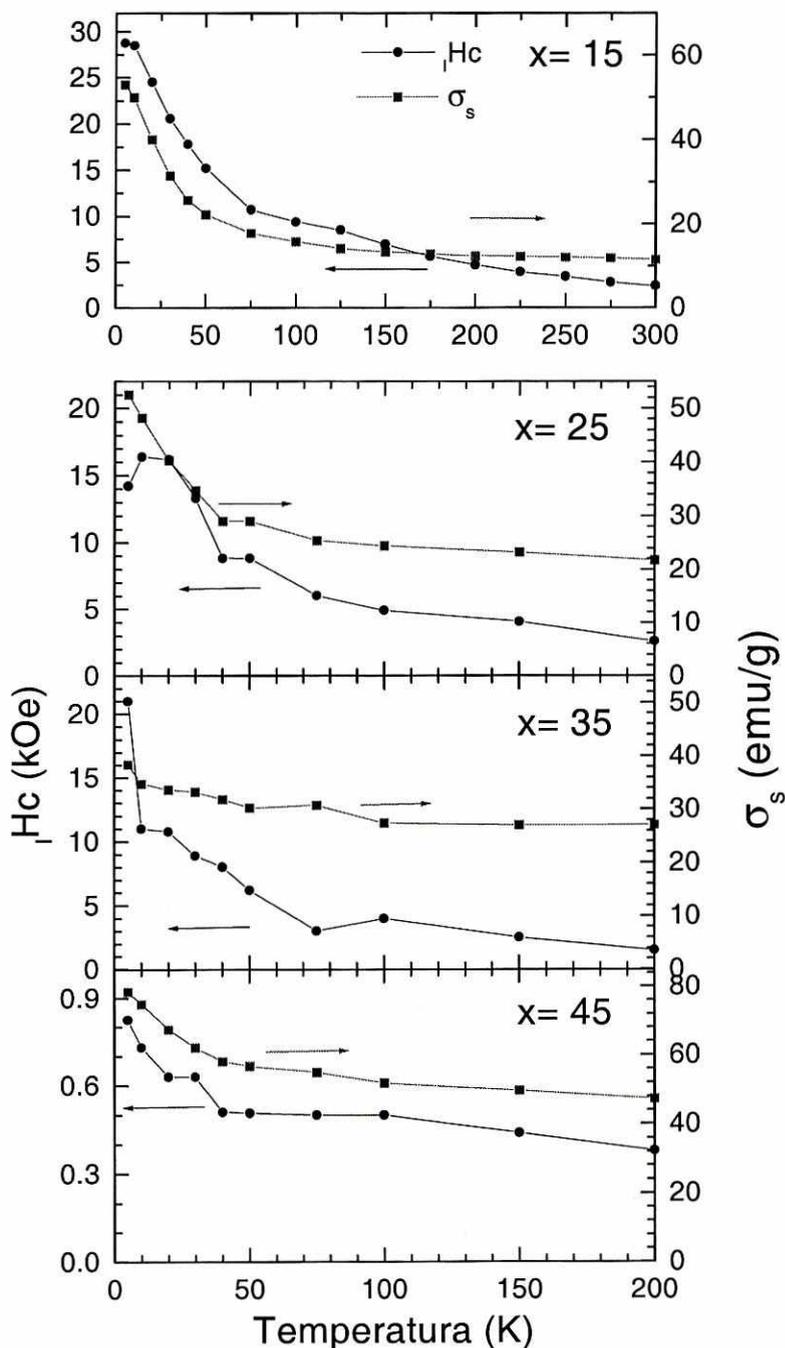


Fig. 4.21. Valores de H_c e σ_s em função da temperatura para o sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, após o tratamento térmico. As medidas foram feitas aplicando-se um campo magnético de 5 T.

Para as amostras tratadas termicamente, as curvas de magnetização são semelhantes e apresentam as mesmas peculiaridades que no caso bruto de fusão. Os valores de magnetização e campo coercivo medidos em função da temperatura se apresentam na figura 4.21. O fato de não detetarmos claramente o valor do campo coercivo da fase magneticamente mole não quer dizer que esta fase não esteja presente, acontece que esse valor pode estar mascarado pelo valor do campo coercivo da fase D_1 .

O fato dos valores de H_C incrementarem ao diminuirmos a temperatura, junto com o alto valor relativo que possui esta grandeza à temperatura ambiente, faz acreditar que D_1 seja, de fato, uma fase de alta anisotropia. Mas acontece que, neste caso, nossa liga está formada majoritariamente por elemento de terra rara, onde $L \neq 0$ e a interação spin-orbita é muito forte. Tendo em conta a explicação deste efeito no capítulo 1, à medida que a temperatura seja menor, o valor da energia magnetocristalina vai aumentar, o que traduz um aumento nas constantes de anisotropia do material.

O caracter anisotrópico de D_1 fica mais claro ao analisarmos a figura 4.22 onde se apresenta a relação das grandezas H_C / M_S com a temperatura.

No capítulo 1 foi discutido o modelo de Stoner e Wohlfarth para analisar a coercividade num sistema uniaxial, onde o eixo de fácil magnetização coincide com o eixo c do cristal, concluindo que o campo de anisotropia neste caso é: $H_a = 2K_U / M_S$, e ainda para uma análise teórica¹, o campo coercivo é igual ao campo de anisotropia. Como foi discutido no capítulo 1 o campo de anisotropia constitui o limite do campo coercivo.

Aplicando o modelo global, a expressão de Brown para analisar a coercividade nos sistemas onde a anisotropia magnetocristalina não é desprezível, e que leva em conta o papel do campo desmagnetizante, é dada por:

$$H_C = \frac{2K_U}{M_S} - N_{eff} M_S$$

¹ Note-se que a análise foi feita numa partícula monodomínio, que não interage com o resto das partículas do material.

N_{eff} , é o fator de desmagnetização, que leva em consideração o efeito dos campos desmagnetizantes locais. O segundo termo da direita leva em conta as interações dipolares, nosso caso vai ser constante uma vez que a expressão anterior seja dividida por M_S . A relação $|H_C/M_S|$ vai depender, então da relação entre K_U e $(M_S)^2$.

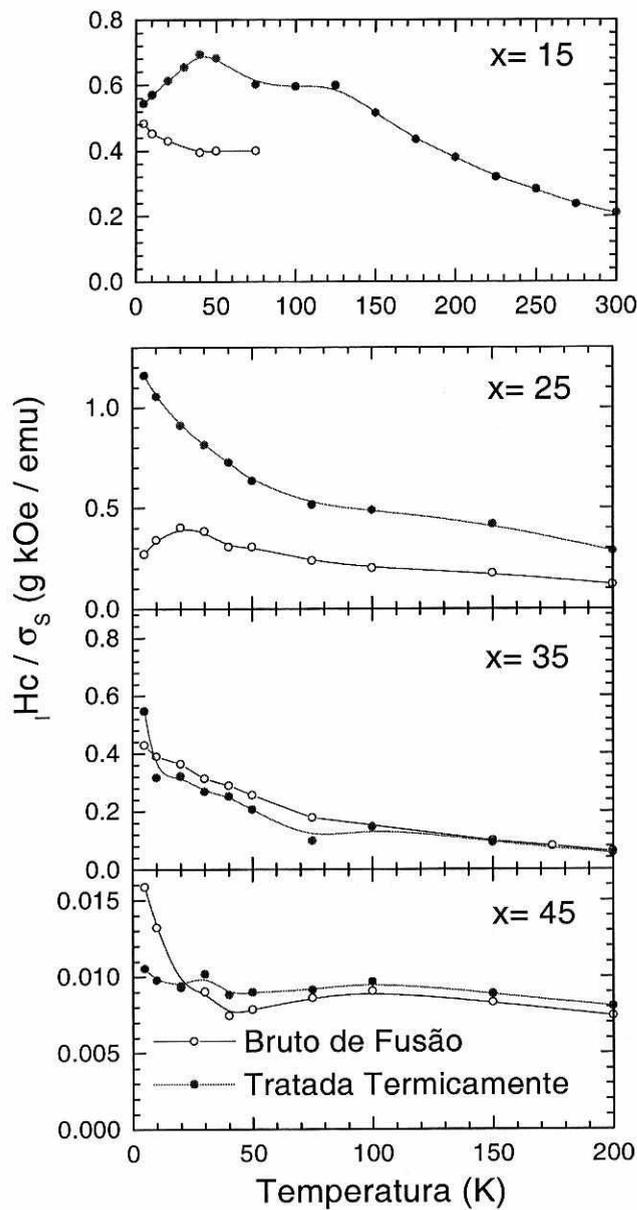


Fig.4.22. Dependência da relação entre as grandezas $|H_C|$ e σ_S ($|H_C/M_S|$) com a temperatura, para as amostras no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico.

Então temos uma dependência da seguinte maneira:

$$\frac{H_C}{M_S} = \frac{2K_U}{M_S^2} + C, \quad \text{onde } C \text{ é uma constante que tem em conta os campos}$$

desmagnetizantes.

Em princípio, como analisamos no capítulo 1, $K_U = K_1 + K_2$. Para nosso caso, em que D_1 não tem reorientação de spin, a constante K_2 pode ser desconsiderada, como acontece nos sistemas altamente anisotrópicos.

Para concentrações no intervalo $15 \leq x \leq 35$ onde D_1 é a fase magnética majoritária. No caso da concentração $x=25$ após o tratamento térmico, onde a fase D_1 é a única fase magnética a temperatura ambiente, os valores da relação H_C/M_S aumentam com a diminuição da temperatura. O fato desta relação aumentar quer dizer que K_1 aumenta muito mais rápido que M_S , o que dá para D_1 uma anisotropia magnética elevada. Para $x=45$, a relação entre estas duas grandezas é muito menor e o comportamento delas em função da temperatura não é tão pronunciado como nos casos anteriores. No caso da amostra logo após o tratamento térmico, esta relação é praticamente constante com a temperatura. Isso faz acreditar que o comportamento anisotrópico que tem o sistema corresponde à presença da fase D_1 .

Analisemos agora a dependência dos valores da coercividade com o conteúdo de Fe para cada temperatura. Na figura 4.23 se apresentam os valores de H_C para cada temperatura em função do conteúdo de Fe.

A concentração $x=35$ é um ponto singular, onde muda o comportamento que vai tendo os valores do campo coercivo. Lembre-se que a fase D_1 existe como fase majoritária até essa concentração. Para concentrações maiores, a fase 2-17 é quem determina as propriedades magnéticas do sistema, a qual é uma fase de baixa coercividade.

Para temperaturas abaixo de 100 K, o comportamento de H_C com o conteúdo de Fe vai ser diferente do que apresenta para temperaturas superiores.

No estado bruto de fusão (Fig. 4.23 a) para as temperaturas $T=5$ e 10 K, vemos que os valores do campo coercivo permanecem praticamente constantes à medida que o valor de x aumenta, até $x=35$. A partir de 20 K, os valores de H_C , apresentam uma

pequena queda para a concentração de Fe $x=25$, e logo depois, para $x=35$, volta a recuperar-se. Esse comportamento persistirá até a temperatura de 75 K.

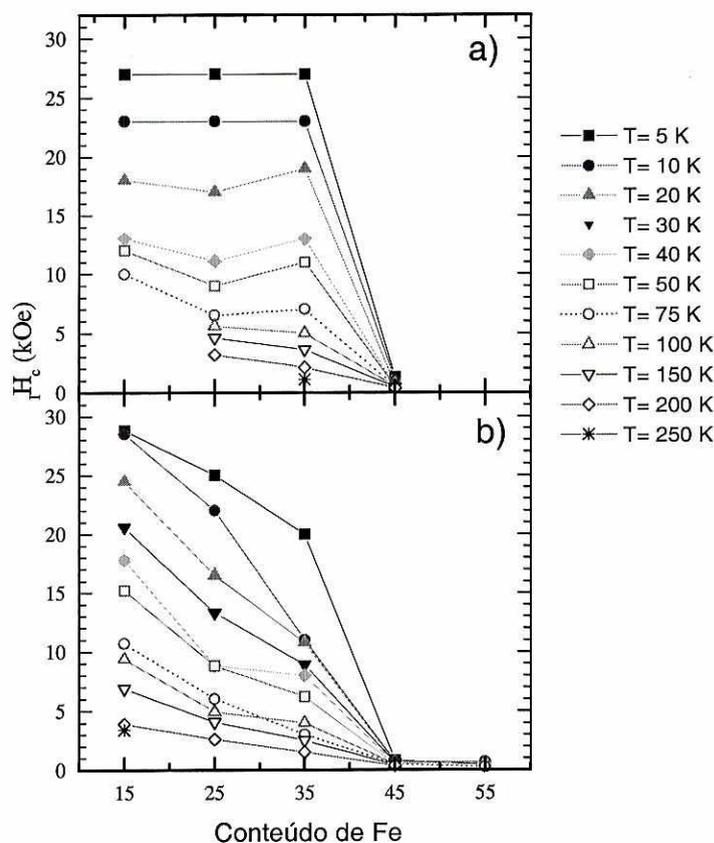


Fig. 4.23. Dependência dos valores do campo coercivo com o conteúdo de Fe para diferentes temperaturas no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$: a) no estado bruto de fusão, b) após o tratamento térmico.

Lembremos que para temperaturas da ordem de 20 K o Nd tem uma mudança no comportamento magnético, onde os momentos magnéticos do íon Nd^{3+} da rede hexagonal ordenam-se e formam estruturas antiferromagnéticas. Como o Nd é o elemento majoritário em nossas ligas, as mudanças do ponto de vista magnético que ocorram no Nd, influenciam os valores da coercividade de nossa liga. Por essa razão é que os valores de μH_C se comportam de maneira diferente para as temperaturas abaixo de 20 K, com relação às temperaturas acima de 20 K.

Por outro lado, não podemos esquecer a presença de uma segunda fase magnética, mesmo que seja magneticamente mole, neste intervalo de temperatura.

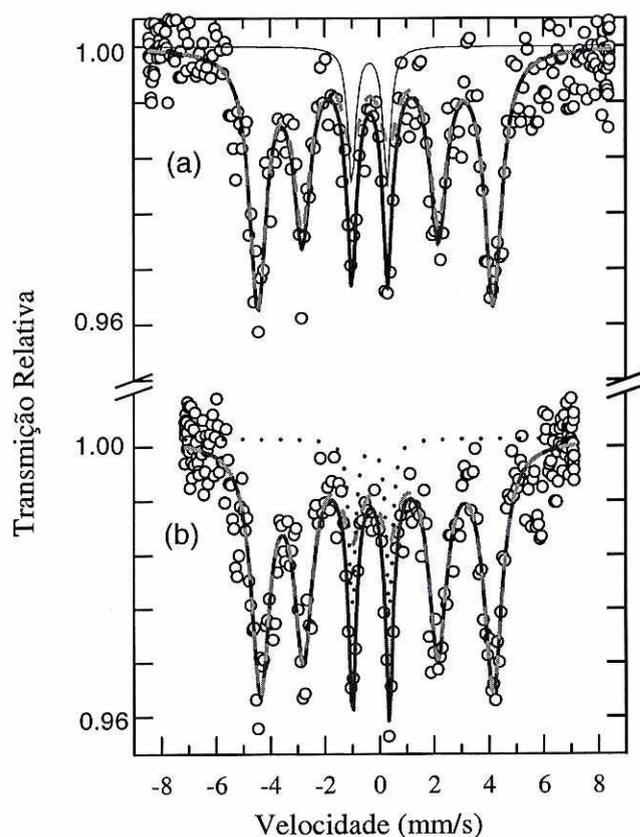
Para o caso das amostras tratadas termicamente (Fig4.23b), o comportamento do campo coercivo é algo diferente, mas a concentração $x=35$ continua sendo um ponto singular no comportamento dos valores de μH_C . Para temperaturas entre 5 e 30 K, o campo coercivo diminui, mas esta diminuição é menos rápida que no intervalo de temperatura entre 40 e 75 K. Na obtenção de materiais por técnicas de fusão é sabido que, devido ao esfriamento das amostras no processo de solidificação, os átomos encontram-se num estado tensionado e essas tensões se refletem também na microestrutura. O efeito de um tratamento térmico no material logo após a fusão, entre outros, é a liberação das tensões a que os átomos da rede se encontram submetidos. Isso vai influenciar também a sua microestrutura, o que leva à modificações no valor do campo coercivo. Mas temos que ressaltar que o comportamento desta grandeza em função do conteúdo de Fe é similar: em ambos casos tende a diminuir até $x=35$ de maneira diferente do intervalo $35 \leq x \leq 45$, onde se percebe uma mudança de inclinação em relação ao comportamento anterior.

O fato de aumentarmos a temperatura, para $T \geq 100$ K, os valores de μH_C , tanto nas amostras no estado bruto de fusão como após o recozido, variam de maneira mais suave. Para explicar este fato deve-se entender o efeito da coercividade como um efeito do ponto de vista energético. Desta maneira, o campo está relacionado com a energia necessária para vencer a barreira e formar uma região com magnetização inversa ao resto do material. Em outras palavras, será a energia necessária para formar um domínio com magnetização contrária. Sendo assim, considerando agora o papel da energia térmica, à medida que se aumenta a energia térmica, a barreira de energia magnética necessária para formar um domínio de magnetização invertida vai ser menor.

4.2.4- Resultados obtidos por espectrometria Mössbauer.

Com as mesmas limitações do capítulo anterior e os mesmos cuidados foram feitos os espectros Mössbauer da liga $Nd_{70}Fe_{25}C_5$, para os estados bruto de fusão e após o tratamento térmico. Eles aparecem na figura 4.24 a e b respectivamente. Pelas mesmas razões expostas no capítulo anterior, os espectros apresentam baixa absorção e resulta difícil a identificação dos diferentes sítios que compõem as fases. Continuamos, então,

associando os valores do campo hiperfino achado ao envoltório dos campos hiperfinos dos sítios de cada fase presente nas ligas. Todas as medidas Mössbauer serão repetidas, no futuro.



(a) $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ Bruto de Fusão
 (a) $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ Tratada Termicamente

○ Dados; — Ajuste
 - - - Componente Ferromagnética
 — Componente Paramagnética

Fig.4.24 Espectros Mössbauer para a liga $Nd_{70}Fe_{25}C_5$ no estado bruto de fusão (a) e após o tratamento térmico (b).

O valor do campo hiperfino obtido do ajuste destes espectros aparecem na tabela 4.2 para cada uma das ligas e se ajustam exatamente aos resultados obtidos mediante a técnica de TMA. Estes valores, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como após o tratamento térmico, são muito próximos. Levando em conta os resultados obtidos até agora, podemos então falar que se trata da mesma fase.

Comparando esses resultados com o valor do campo hiperfino obtido para a liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ após o tratamento térmico, tabela 3.2, temos valores muito próximos e com a informação que temos até agora, achamos que correspondem a sítios da mesma fase. Podemos então dizer que a fase D_1 já se forma no estado bruto de fusão e que esta mesma fase está se formando para concentração $x=15$ logo após o recozido, no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$. O valor da interação quadripolar achado na liga refere-se a mesma fase paramagnética à temperatura ambiente que vai se ordenar para baixa temperatura. Em efeito, as curvas de susceptibilidade ac em função da temperatura desta liga apresentam uma irregularidade para as temperaturas 74K e 59K correspondentes aos estados bruto de fusão e após recozimento das amostras. Achamos, então, que a formação do composto $Nd_5Fe_2C_6$ na liga tenha ocorrido e que essas temperaturas correspondem às temperaturas onde ocorre o ordenamento magnético deste composto.

Tabela 4.2 Campos hiperfinos correspondentes ao ajuste de espectros Mössbauer.

Liga	Número de Sextetos	Número de Doubletos (valor da interação quadripolar, [mm/s])	Valor do campo hiperfino (kOe)
$Nd_{70}Fe_{25}C_5$, Bruto de Fusão	1	1 – (1.29)	268
$Nd_{70}Fe_{25}C_5$, Tratamento Térmico	1	1 – (1.36)	265

A fase D_1 , então, vai se formar na liga $Nd_{80}Fe_{15}C_5$ logo após o recozido. Para a liga no estado bruto de fusão as características da fase formada correspondem à fase A_1 . Na medida em que se varie a relação Nd-Fe no sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, se forma a fase D_1 com uma morfologia diferente de A_1 e com propriedades magnéticas muito próximas. A incorporação de Fe na liga e a correspondente diminuição do Nd, facilita a formação de agulhas, até atingir a concentração de Fe, neste caso $x=35$, onde coexiste com a formação da fase Nd_2Fe_{17} . Para altos conteúdos de Fe favorecem a formação da fase Nd_2Fe_{17} .

A fase D_1 para nossas condições de tratamento térmico vai ser estável. Em trabalhos precedentes [100, 101], foram feitas análises da evolução no tempo da fase D_1

com o tratamento térmico a $600^\circ C$. Os resultados desse trabalho mostraram a fase D_1 em coexistência com a fase Nd_2Fe_{17} depois de 16 horas de tratamento. Tempos maiores de tratamento térmico devem ser estudados com a finalidade de analisar a estabilidade térmica de D_1 .

O estudo da fase D_1 foi também feito com $RE = Pr$, o sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ foi preparado e as ligas foram feitas nas mesmas condições e cuidados com que foi feito o sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$. Analisemos os resultados.

4.3- Sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ com $15 \leq x \leq 65$.

4.3.1- Amostras no estado bruto de fusão.

Da mesma forma que no sistema de $RE = Nd$ e nas mesmas condições e cuidados, as curvas termomagnéticas foram feitas para temperaturas desde ambiente até $400^\circ C$. Os resultados são apresentados na Fig.4.25. As temperaturas de Curie foram determinadas pela derivada da curva de M vs T .

4.3.1. a)-. Determinação das fases magnéticas.

A Fig. 4.25a apresentamos as curvas feitas nas ligas para o estado bruto de fusão. Nelas pode-se observar uma transição em torno de $225^\circ C$ que vai tendo menor contribuição à medida que aumenta o conteúdo de Fe. Outra transição aparece para altos conteúdos de Fe e que corresponde à presença da fase Pr_2Fe_{17} .

A curva que corresponde à liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$, não possui um máximo de Hopkinson similar ao que aparece no sistema com Nd para esta concentração, devido a que a fase A_1 para o sistema com Pr apresenta um tamanho de grão maior que a fase A_1 no sistema de Nd, como foi analisado no capítulo anterior.

Na curva que se apresenta, pode-se notar uma mudança na forma em que a transição ocorre. Se percebe antes da temperatura $227^\circ C$ uma outra queda, que ocorre a

210°C, que Sánchez e col. relacionam à presença da fase A_2 (Pr_5Fe_{17}), com T_C de 212°C [68]. Para as temperaturas acima de 227°C a magnetização cai a zero rapidamente, esta temperatura corresponde à T_C da fase A_1 , no sistema de $Pr_{80}Fe_{20}$.

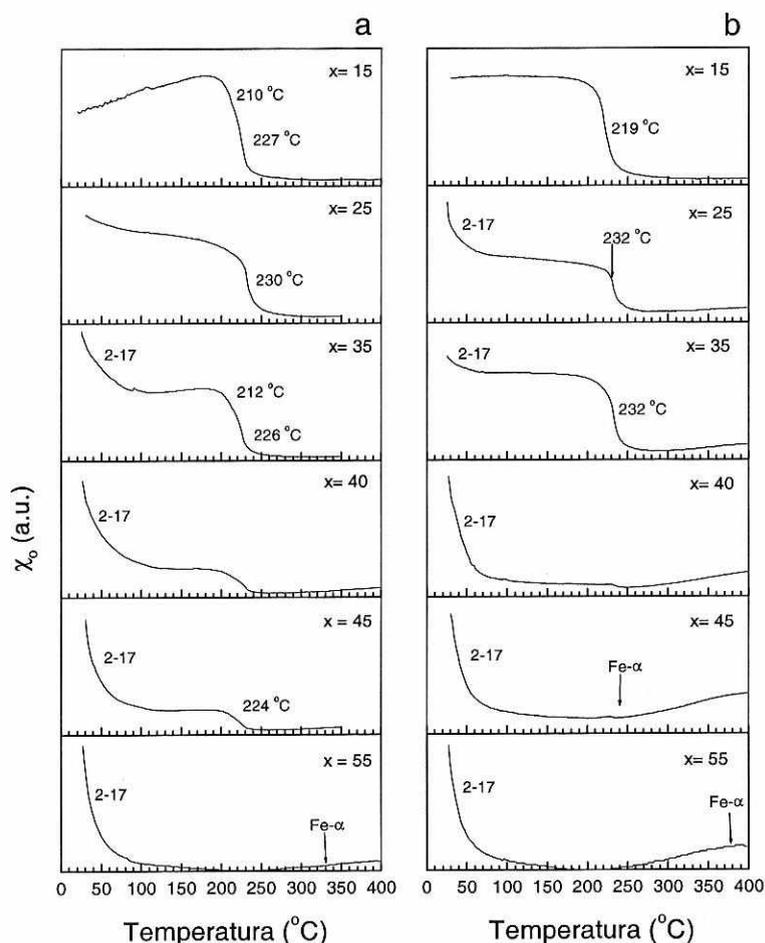


Fig.4.25 Estudo da dependência da magnetização com a temperatura no sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$, para concentrações no intervalo $15 \leq x \leq 55$, a) no estado bruto de fusão, b) após o tratamento térmico a 600°C durante 2 horas.

Para o caso de $x = 25$, o máximo de Hopkinson desaparece o que, por analogia ao sistema de Nd, atribuímos ao aumento do tamanho de grão da fase A_1 para esta concentração.

Pode-se notar que para temperaturas perto da temperatura ambiente os valores da magnetização diminuem um pouco sem chegar a ser de maneira brusca, o que pode ser relacionado com a presença de pequenos precipitados da fase Pr_2Fe_{17} , que alteram o comportamento da magnetização com a temperatura. Esta variação dos valores da

magnetização perto da temperatura ambiente vai ser mais perceptível à medida que aumentamos o conteúdo de Fe.

Para concentrações acima de $x=35$ temos duas transições bem definidas, uma perto da temperatura ambiente e que corresponde à fase Pr_2Fe_{17} , e a outra com temperatura de transição em torno dos $230^\circ C$, que corresponde à T_C da fase A_1 no sistema de Pr.

Para o caso de $x=35$ também se observa, como no caso de $x=15$, duas fases magnéticas com T_C muito próximas. Nesse caso a temperatura da primeira é $212^\circ C$, e a outra é $229^\circ C$.

Neste sistema pode-se notar que a transição em $230^\circ C$ aparece ainda para altas concentrações de Fe. Para $x=45$ existem pequenas quantidades da fase A_1 e, para $x=55$, já não é observável.

Como no caso anterior, o valor da temperatura de Curie da fase 2-17 não muda, ainda que o C seja um dos elementos que compõem as ligas. Isso faz enfatizar mais que o C não se incorpora na fase 2-17.

4.3.1. b)- Observação da microestrutura. Microscopia óptica.

O conjunto de micrografias que vai ser apresentado mostra as fases que se formam no sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ durante o processo de obtenção no forno de arco, além de mostrar a evolução das fases na forma de agulhas com o aumento de conteúdo de Fe.

No capítulo 3 apresentamos, na figura 3.6, a micrografia da liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$, no estado bruto de fusão. Na figura 4.26 se apresenta a microestrutura para esta liga, agora com um aumento maior. Nesse caso, para melhorar o contraste, a superfície da amostra foi atacada com uma solução de Nital a 2%. Nela pode-se apreciar os grãos de Pr na forma primária que aparecem na foto como os grãos pretos (grandes). No interior deles se observa um precipitado na forma arredondada, que achamos que sejam compostos Pr-C. Em torno destes grãos pode-se observar um eutético fino que corresponde, por analogia ao sistema com B, à fase A_1 .

Na região que media os grãos de Pr, aparece uma fase na forma de agulhas muito compridas e distribuída de maneira aleatória. Esta fase possui uma morfologia diferente das agulhas observadas na fig. 3.5 e que correspondem à liga $Pr_{80}Fe_{15}B_5$, onde estabelecemos a correspondência entre um dos tipos de agulhas achadas na liga com as agulhas observadas por Villas-Boas [61] que associou à fase $RE_5Fe_2B_6$. Embora o sistema $Pr_5Fe_2C_6$ não tenha sido estudado, no apêndice A3e se apresenta a micrografia feita numa liga de composição $Nd_5Fe_2C_6$. Pode-se notar que a microestrutura desta liga é totalmente diferente à do composto $Pr_{80}Fe_{15}C_5$ que estamos apresentando.

Cabral e Gama observam uma microestrutura algo similar a estas agulhas em ligas do sistema binário $Pr_{70}Fe_{30}$ para o estado bruto de fusão, ao contrário deles nós não achamos a fase Pr_2Fe_{17} [112].

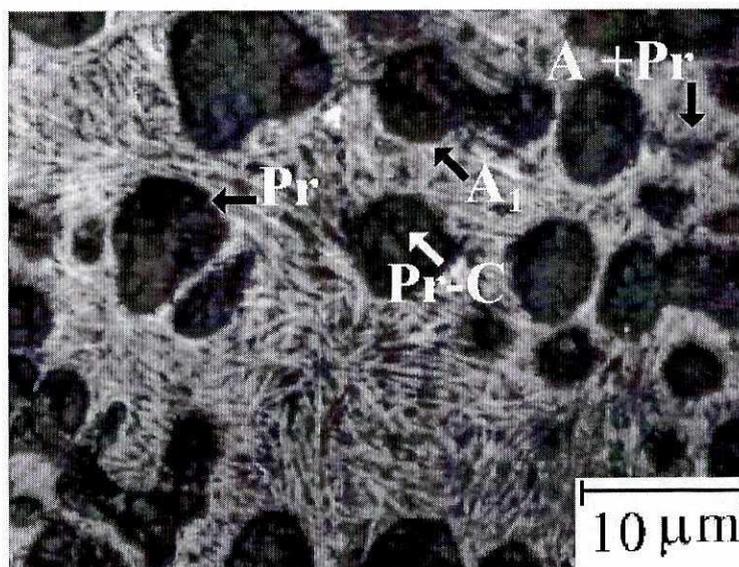


Fig. 4.26. Micrografia da liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$ no estado bruto de fusão.

A bibliografia consultada fala pouco em relação ao sistema Pr-Fe-C. Portanto, assumimos, por analogia com o sistema com Nd, a formação do composto $Pr_5Fe_2C_6$. No transcurso de nosso trabalho deu para perceber a rapidez com que as ligas preparadas corroem. Segundo o relatado por Grieb e colaboradores [95, 96], no caso de ligas de Nd, os compostos $Nd_5Fe_2C_6$ são muito reagentes e chegam a destruir a amostra.

Para o caso da concentração com $x = 25$, a microestrutura é algo diferente, figura. 4.27. A micrografia apresenta uma distribuição das agulhas com orientação aleatória em toda a superfície (fig.4.27.a). Estas agulhas se assemelham mais com

aquelas que achamos na liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$ logo após o recozido, onde a fase D_1 aparece. Por analogia com o sistema com Nd, chamaremos a estas agulhas como D_1 . Note-se que estas agulhas são de tamanho maior que as agulhas observadas na microestrutura anterior.

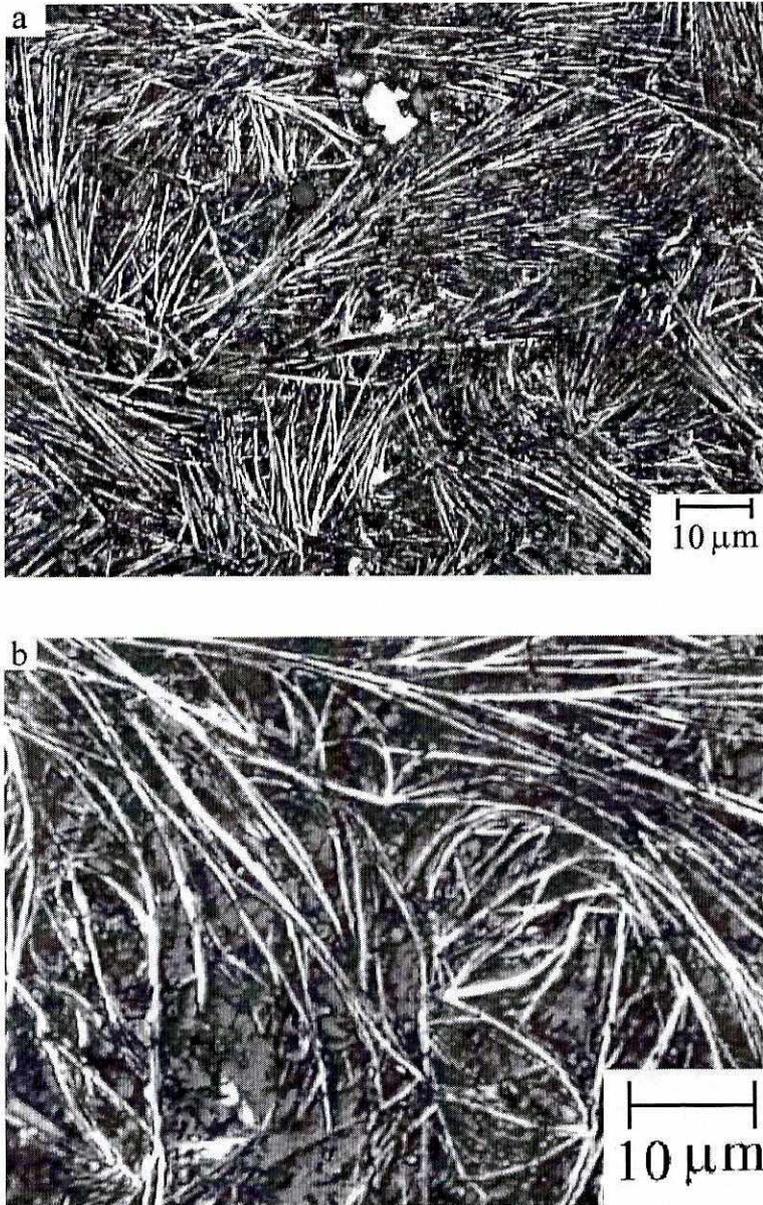


Fig. 4.27. a) Micrografia da liga $Pr_{70}Fe_{25}C_5$ no estado bruto de fusão. b) Aumento maior.

Os grãos pretos, grandes, que correspondiam ao Pr na forma primária, não são observados. Observamos pequenos grãos cinza, que por sua morfologia e tamanho, devem corresponder à formação de compostos do tipo PrC_2 , ou Pr_2C_3 . Pequenos precipitados brilhantes são observados e que, de acordo com as curvas de TMA

(fig.4.25), correspondem a pequenos precipitados da fase Pr_2Fe_{17} , em um estágio ainda cedo da sua formação.

Um maior aumento (fig.4.27.b), nos permite observar melhor a microestrutura. Debaixo da fase na forma de agulhas aparece uma matriz que deve corresponder ao excesso de RE, neste caso Pr.

A composição das fases para a liga com $x=35$ é similar. Na foto (fig.4.28) pode-se notar que em contraste com o caso anterior, os grãos brilhantes correspondem à fase Pr_2Fe_{17} são muito maiores e se apresentam na forma de paralelepípedos. Esses resultados estão de acordo com as curvas de TMA, (fig. 4.25) onde para $x=35$, a contribuição da fase Pr_2Fe_{17} ao momento magnético total da liga é maior que no caso da cocentração $x=25$.

A fase na forma de agulhas continua presente. Pode-se ainda perceber que o número destas agulhas por unidade de área é menor que no caso anterior.



Fig. 4.28. Micrografia da liga $Pr_{60}Fe_{35}C_5$ no estado bruto de fusão.

Embaixo delas pode-se apreciar a matriz da cor cinza que corresponde ao Pr. Pode-se notar na matriz uma dispersão de pequenos grãos pretos os quais associamos à formação dos compostos PrC_2 ou Pr_2C_3 , embora não descartemos a formação do composto $Pr_5Fe_2C_6$. Nesta foto se percebe que os paralelepípedos que correspondem à

fase Pr_2Fe_{17} apresentam irregularidade nas bordas e também furos no interior da superfície. Associamos estas com a atividade corrosiva dos carbetos que podem estar se formando.

Na medida que incrementamos o conteúdo de Fe temos a diminuição das agulhas e o aumento das fases Pr_2Fe_{17} e Pr-C, que se evidencia nas restantes micrografias que são mostradas a seguir.

Na figura 4.29 se apresenta a micrografia para o caso de $x=40$. Nela pode-se notar a diminuição do tamanho das agulhas e o aumento na formação de fases Pr-C e Pr_2Fe_{17} . As diferenças são mais notáveis para $x=45$, figura 4.30.



Fig. 4.29. Micrografia da liga $Pr_{55}Fe_{40}C_5$ no estado bruto de fusão.

A figura 4.30a corresponde à microestrutura da liga para $x=45$. Nesta foto, com esse grau de aumento, não foi possível perceber as agulhas que até agora estavam aparecendo. Pode-se notar o aumento no tamanho dos paralelepípedos, algum deles quebrados, mostrando a ação corrosiva dos compostos Pr-C. Na região que media os paralelepípedos observa-se uma matriz cinza, com precipitados escuros e brilhantes relacionada com o excesso de Pr.

Um aumento maior nos permite analisar melhor esta matriz. Na realidade nela aparece uma microestrutura muito complexa. Dois tipos de agulhas podem-se observar na micrografia da figura 4.30b. As agulhas mais finas correspondem à formação da fase

D_1 , as menos finas, devido à quantidade da fase 2-17 que aparece nas curvas de TMA, poderiam corresponder a um estágio ainda cedo da formação da fase Pr_2Fe_{17} . Além delas, os grãos cinza podem ser observados, associados com a formação dos composto Pr-C.

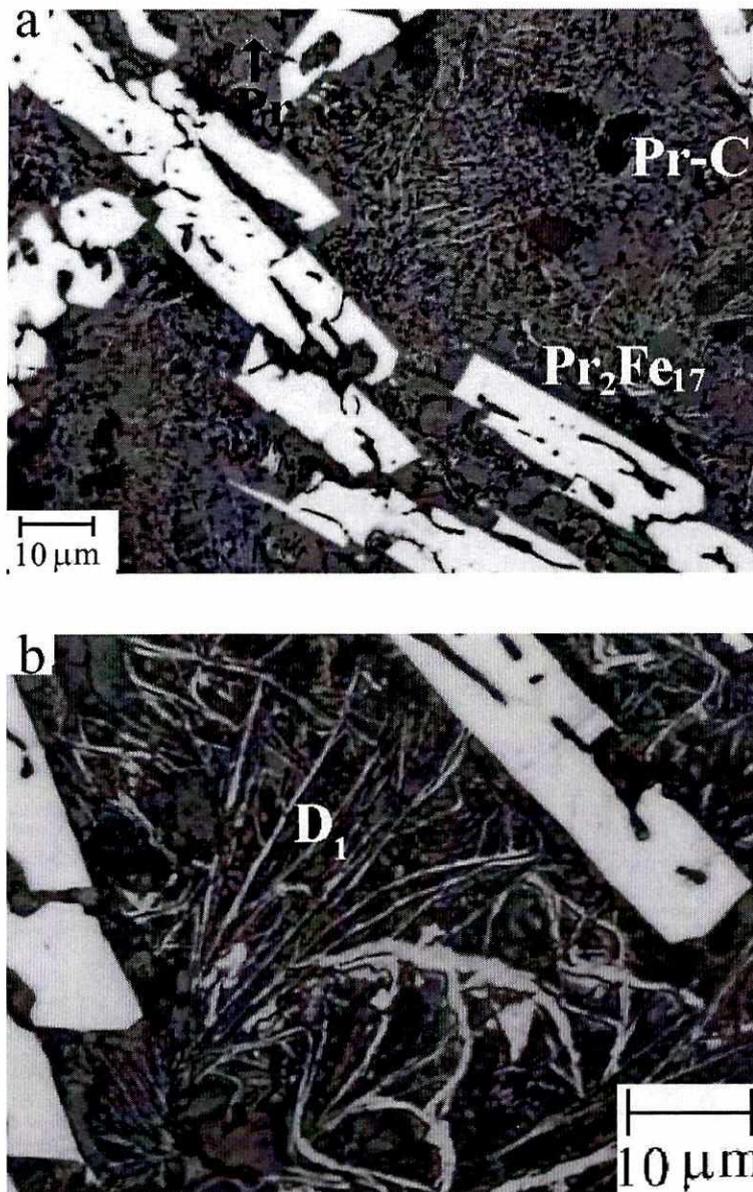


Fig. 4.30. a) Micrografia da liga $Pr_{50}Fe_{45}C_5$ no estado bruto de fusão. b) Aumento maior.

Analogamente ao sistema com Nd, as agulhas aparecem até a concentração $x=45$. Para $x=25$, não temos aquele eutético que aparece no caso de $x=15$ e foi relacionado à formação da fase A_1 . Segundo a curvas de TMA, a fase com T_C em torno de $225^\circ C$ aparece até concentração $x=45$. O mesmo que esta temperatura seja muito

próxima à que possui a fase A_1 no composto $Pr_{30}Fe_{20}$, mas a morfologia de A_1 é eutética e não agulhas, então esta fase na forma de agulhas que foi nomeada como D_1 , será diferente a A_1 .

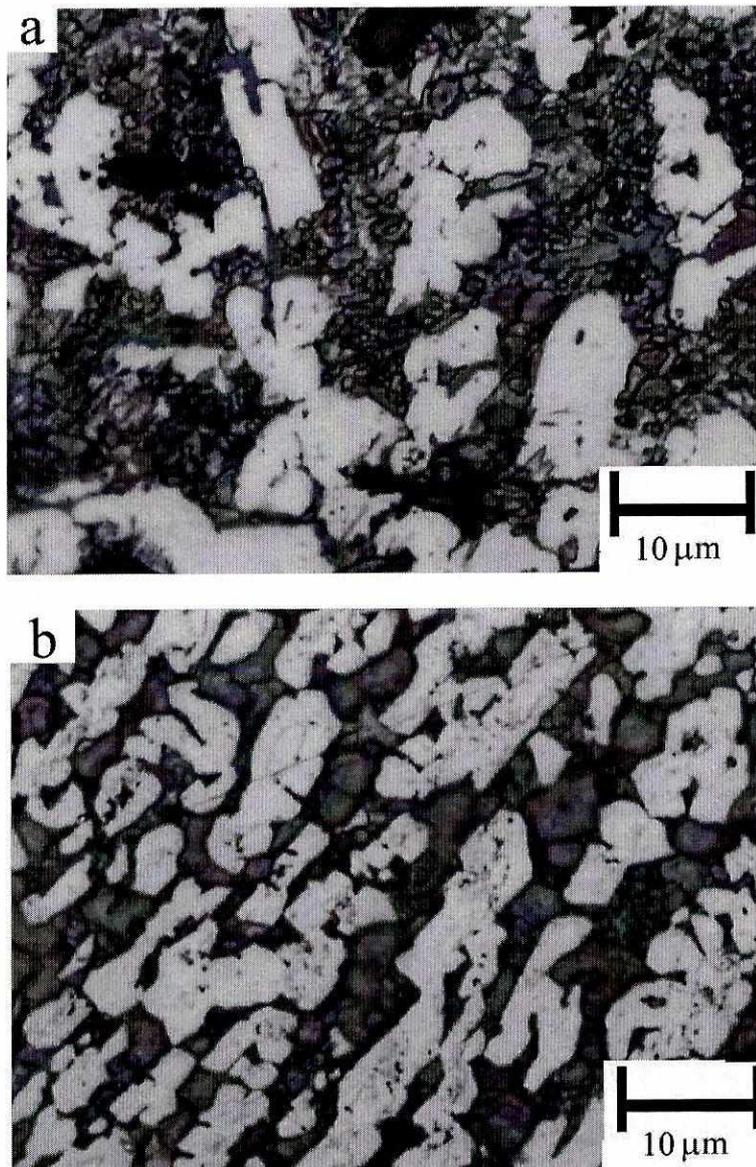


Fig. 4.31. Micrografia das ligas: a) $Pr_{40}Fe_{55}C_5$, e b) $Pr_{30}Fe_{65}C_5$ no estado bruto de fusão.

As microestruturas correspondentes às concentrações $x=55$ e $x=65$ aparecem na figura 4.31 a e b, respectivamente.

No caso de $x=55$, fig.4.31a, nenhuma agulha é observada e uma distribuição de grãos cinzas, pretos e brilhantes, é observada em toda a amostra. Os grãos brilhantes

correspondem à formação do composto Pr_2Fe_{17} , que devido ao alto poder corrosivo dos compostos Pr-C, a forma de paralelepípedo é mudada. O efeito vai ser repetitivo para a concentração $x = 65$, fig. 4.31b, onde se observa uma grande quantidade de fase Pr_2Fe_{17} . Entre os grãos desta fase observa-se, para ambas micrografias, os grãos cinza, com melhor definição e maior tamanho no caso da fig.4.31b.

Nessas composições não aparece a microestrutura relacionada com as agulhas, o que não quer dizer que ela tenha sumido. De fato, uma pequeníssima transição, não representativa, é detectada nas curvas de TMA para a composição $x=55$. No caso dessa composição, as agulhas podem aparecer em pequenas quantidades e, no nosso caso, com o aumento que estamos trabalhando podem não ser observadas.

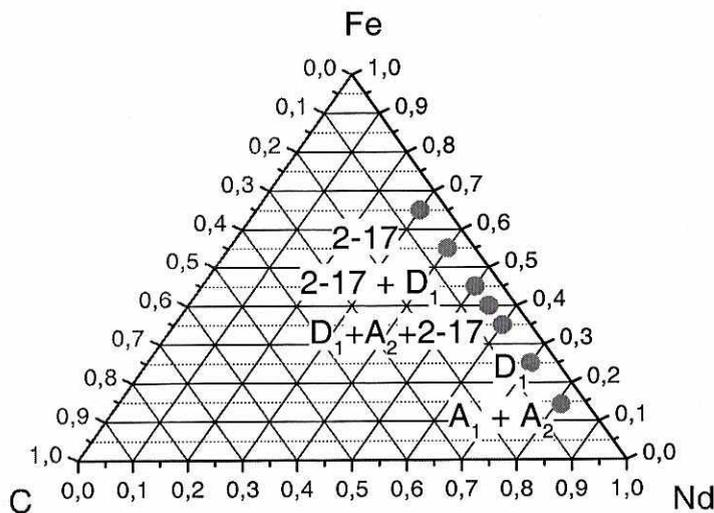


Fig.4.32 Resumo das fases observadas no sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ no intervalo de concentrações de $15 \leq x \leq 65$, no estado bruto de fusão.

Um resumo das fases magnéticas encontradas no sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ no estado bruto de fusão para o intervalo de x estudado e apresentado na figura 4.32 que embora que não seja um digrama de fases, visualiza melhor as fases que se formam para cada composição.

4.3.2)- Amostras tratadas termicamente.

4.3.2.a) Análise Termomagnética.

Após o tratamento térmico as amostras foram estudadas por TMA. As curvas são apresentadas na figura 4.25b.

No sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$, para as concentrações $x=15$ não se observa nenhuma transição correspondente à formação de fases de baixa temperatura, perto da temperatura ambiente, diferentemente do caso do sistema de $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, onde a fase Nd_2Fe_{17} , que para $x=15$, costuma ser formada, neste sistema não aparece. Agora só uma transição é observada nessa concentração para a temperatura de $219^\circ C$. Após esta temperatura os valores da magnetização caem a zero rapidamente. De acordo com nosso trabalho prévio [102], esta temperatura está de acordo com o relatado para a fase D_1 na liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$.

Para o caso da concentração $x=25$, a transição é observada para a temperatura de $232^\circ C$. Embora essa transição encontre-se algo separada da temperatura determinada para a concentração anterior, não se pode dizer que sejam duas fases diferentes. Esta transição é associada a presença da fase D_1 .

Para a concentração $x=35$ aparece, junto com a fase D_1 , uma segunda transição para temperaturas em torno da temperatura ambiente que associamos à presença da fase Pr_2Fe_{17} que, segundo Buschow, tem temperatura de Curie de $17^\circ C$, [80].

Para $x=40$, a maior queda da magnetização ocorre para as temperaturas em torno à temperatura ambiente. Uma pequena queda, quase imperceptível, se observa em torno de $235^\circ C$. Neste sistema, para concentrações acima de $x=45$ só foi possível detetar a fase correspondente a Pr_2Fe_{17} . Pode-se notar para estas concentrações que os valores da magnetização caem a zero para temperaturas perto da temperatura ambiente. O fato dos valores da magnetização subirem para temperaturas acima de $250^\circ C$ se deve ao estado de conservação de nossas ligas onde a presença de $Fe-\alpha$ não é descartável. Isso evidencia o fato dos valores da magnetização não caírem a zero totalmente logo após a temperatura de Curie, para as concentrações $x=40$ e $x=45$.

4.3.2.b) Observação da microestrutura. Microscopia óptica.

A figura 4.33 apresenta a microestrutura da liga para o caso em que a concentração é $x=15$, fig. 4.33. Com o objetivo de revelar melhor a microestrutura um ataque com Nital a 2% foi feito na superfície da amostra.

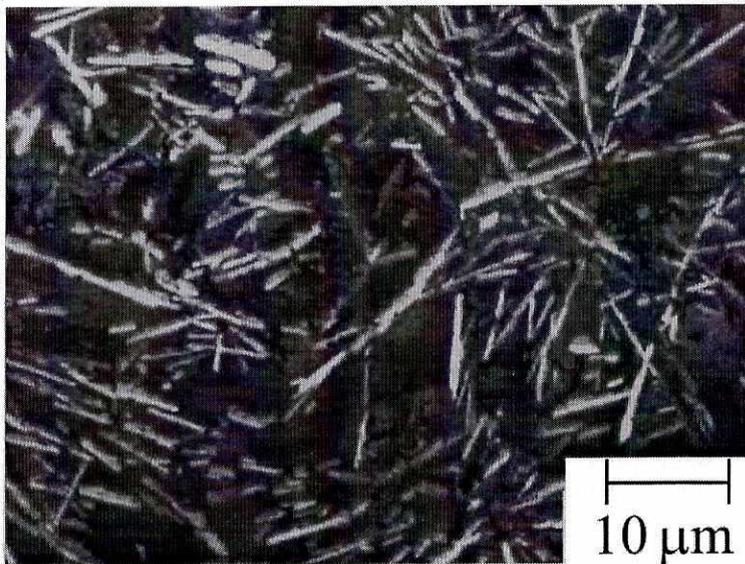


Fig. 4.33. Micrografia da liga $Pr_{80}Fe_{15}C_5$ após o tratamento térmico a $600^\circ C$.

Na foto aparece uma distribuição de agulhas de diferentes tamanhos. Em lugar de grãos pretos com contornos bem definidos como no caso de Nd, se observam grãos cinzas brilhantes e uma matriz cinza, algo difusa, que atrapalha a focalização da amostra. Outra tonalidade da cor cinza é observada nos grãos de maior tamanho (cinza escuros).

Estas fases escuras não ficam no mesmo plano onde ficam as agulhas, o que torna difícil a focalização da amostra. As fases escuras, por analogia com o sistema com Nd, são identificadas como compostos do tipo Pr-C, enquanto que a fase na forma de agulhas é identificada como D_1 para este sistema. Pode-se notar a existência de agulhas de diferentes tamanhos.

A fase eutética que tínhamos no estado bruto de fusão (fig.4.26) desaparece.

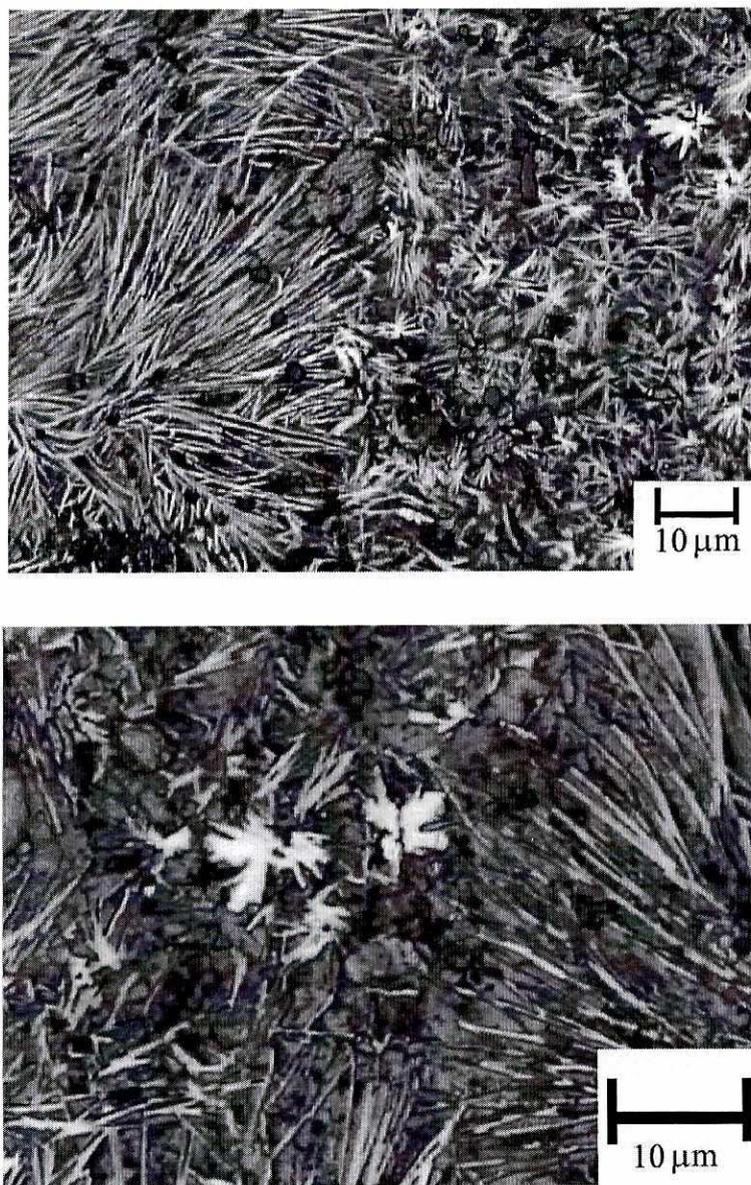


Fig. 4.34. Micrografia da liga $Pr_{70}Fe_{25}C_5$ após o tratamento térmico a $600^\circ C$ para aumentos diferentes: b) aumento maior.

Para o caso da composição $x=25$ a micrografia se apresenta de forma diferente: pode-se observar na figura 4.34a uma distribuição de agulhas espalhadas por todo o material, de diferentes tamanhos e que, em lugares determinados, formam conglomerados e que associamos à fase D_1 .

Uma distribuição de grãos cinzas de diferentes tonalidades pode ser observado. Não observamos a presença de paralelepípedos nesta amostra, mas se aparece pequenos

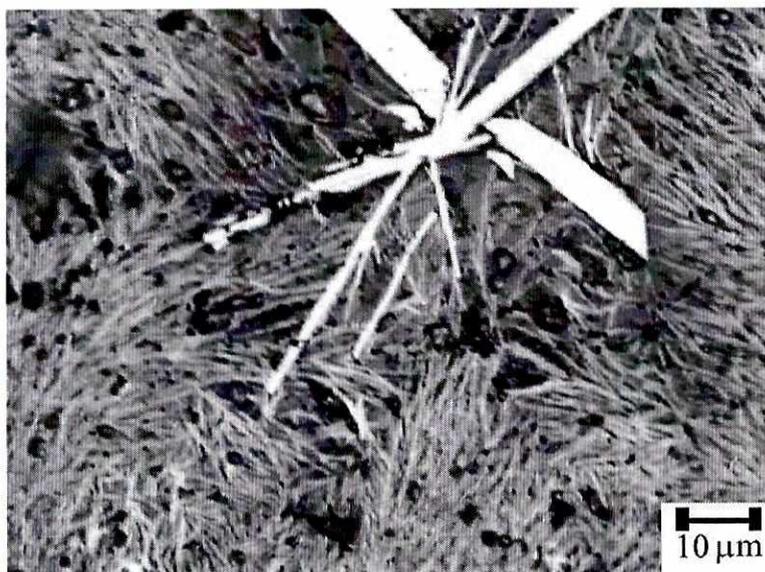
grãos brilhantes os quais associamos com a formação da fase Pr_2Fe_{17} ($15^\circ C$), para um estado ainda cedo da formação.

Um aumento maior nos permite visualizar melhor a microestrutura. Na figura 4.34b diferentes tonalidades e tamanhos de grãos cinzas podem ser observados. Eles correspondem aos compostos Pr-C

Os pequenos conglomerados, que ainda temos duvida se são conglomerados de agulhas ou pequenos cristais da fase Pr_2Fe_{17} que estejam se formando, aparecem no centro da foto. A morfologia desses precipitados não foi observada na microestrutura correspondente à amostra no estado bruto de fusão, embora lá tenhamos mencionado a formação de pequenos cristais correspondentes a fase Pr_2Fe_{17} .

As agulhas compridas se apresentam em grupos e não uniformemente distribuída em diferentes zonas da amostra. Na, realidade a microestrutura não apresenta muitas mudanças em relação à amostra no estado bruto de fusão.

Quando a quantidade de Fe na composição da liga atinge o valor de $x=35$ a composição de fases observadas é basicamente a mesma, com a diferença que agora aparecem os paralelepípedos brilhantes que correspondem à fase Pr_2Fe_{17} . Na figura 4.35



se apresenta a microestrutura feita na liga $Pr_{60}Fe_{35}C_5$.

Fig. 4.35. Micrografia da liga $Pr_{60}Fe_{35}C_5$ após o tratamento térmico a $600^\circ C$.

A microestrutura correspondente à concentração de Fe $x=40$, apresenta notáveis diferenças relacionadas com a distribuição relativa das fases, mas a composição das fase é mais ou menos a mesma.



Fig. 4.36. Micrografia da liga $Pr_{55}Fe_{40}C_5$ após do tratamento térmico a $600^\circ C$

Na figura 4.36 se pode apreciar um conglomerado de agulhas que aparentam ter um tamanho maior que no caso correspondente à amostra no estado bruto de fusão. Em torno delas pode-se apreciar a formação de compostos Pr-C. Temos aqueles grãos cinzas mais fortes arredondados e pequenos paralelepípedos cinzas menos intensos que os outros, mas com fronteira bem definida. Os paralelepípedos brilhantes que correspondem à fase Pr_2Fe_{17} apresentam furos no seu interior.

Para a concentração de Fe $x=45$ a microestructura reflete uma diminuição da quantidade de fase na forma de agulhas, figura 4.37a. A fase Pr_2Fe_{17} se apresenta mais corroída e com tamanho maior que nos casos anteriores, mas a composição das fases continua sendo similar ao caso bruto de fusão.

Um maior aumento, figura 4.37b, nos permite apreciar o efeito devastador que tem a formação dos compostos Pr-C sobre outras fases.

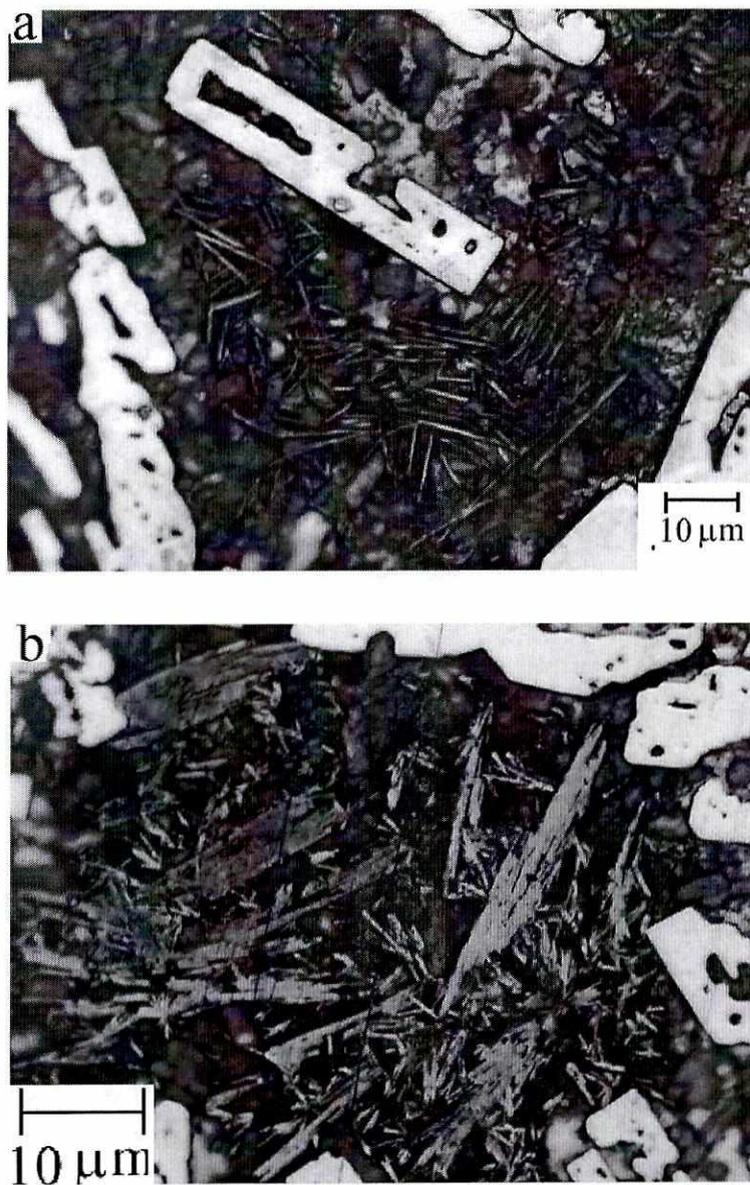


Fig. 4.37. Micrografia da liga $Pr_{50}Fe_{45}C_5$ após o tratamento térmico a $600^\circ C$ com diferentes aumentos.

Para as concentrações maiores não foram feitas micrografias. Espera-se que apareça uma única fase magnética, a fase Pr_2Fe_{17} .

4.3.3- Propriedades magnéticas do sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$.

4.3.3.a)- Propriedades Magnéticas a Temperatura Ambiente.

Na Fig. 4.38 apresentamos os resultados dos ciclos de histerese no sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ no intervalo de composições $15 \leq x \leq 65$.

Observa-se no estado bruto de fusão, que o valor de μH_c cai de 2,4 kOe, que possui a amostra para $x=15$, até 0,7 kOe para o caso de $x=25$. A partir desta concentração os valores de μH_c continuam diminuindo, de maneira similar que no caso anterior, até alcançar o valor de 0,1 kOe, para $x=45$. A partir deste valor, os valores de μH_c variam, mas em pequena proporção, até o valor de 0,08 kOe para uma concentração de Fe de $x=65$.

Esses resultados acompanham os obtidos na detecção das fases magnéticas pela análise das curvas termomagnéticas. Segundo as curvas de TMA, a fase com T_C em torno a $225^\circ C$ aparece até $x=45$. A queda do valor de μH_c que ocorre para $x=25$, vai responder ao aparecimento de uma fase com tamanho de grão maior que na concentração $x=15$, como foi observado na análise da microestrutura, o que faz que os valores do campo coercivo sejam menores e também explica o fato de não observarmos o máximo de Hopkinson nas curvas de TMA a partir dessa concentração.

O aumento dos valores de σ_s , como era de se esperar, responde ao incremento do conteúdo de Fe na liga e à formação da fase Pr_2Fe_{17} a qual possui um alto valor da M_s , similar ao que ocorre no sistema com Nd.

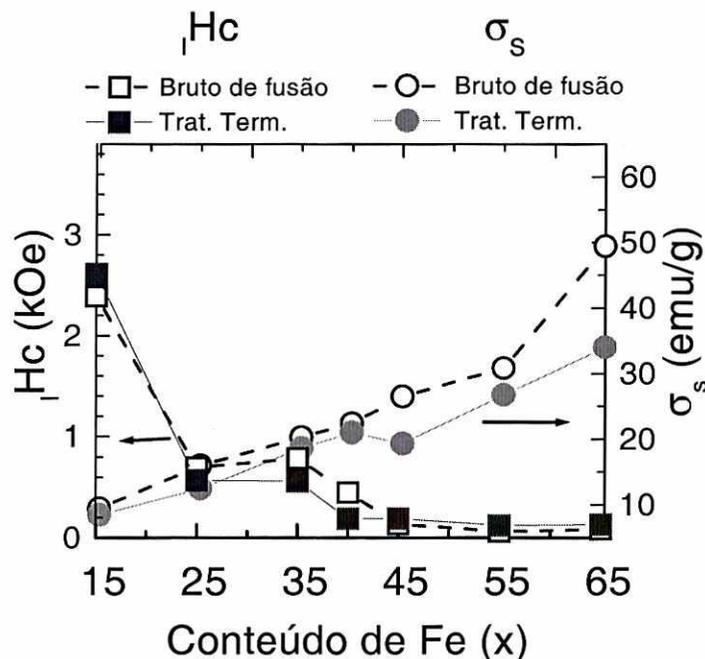


Fig. 4.38 Valores de H_c e σ_s em função do conteúdo de Fe para o sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$, para o estado bruto de fusão e após o tratamento térmico durante 2 horas na temperatura de $600^\circ C$ no intervalo de concentração entre $15 \leq x \leq 65$.

Logo após o tratamento térmico, com um comportamento similar ao sistema $Nd_{95-x}Fe_xC_5$, o valor do campo coercivo tem uma queda na concentração $x=25$, o mesmo que acontece para o estado bruto de fusão. O valor de 2,6 kOe que tem a liga para $x=15$, cai a 0,6 kOe para $x=25$. Isso se deve ao aumento do tamanho de grão que ocorre nas partículas magnéticas (as agulhas observadas na micrografia). Esses valores continuam decrescendo, de forma mais suave, até alcançar o valor de 0,19 kOe para a concentração $x=40$. A partir daí, pequenas variações ocorrem (0,13 kOe para $x=65$) devido ao aumento da quantidade de partículas correspondentes à fase Pr_2Fe_{17} que se forma a partir desta concentração.

O valor da magnetização aumenta linearmente devido ao aumento do conteúdo de Fe. Nota-se uma mudança da inclinação da curva para a concentração $x=45$, valor a partir do qual, de acordo com as curvas termomagnéticas, só aparece a fase Pr_2Fe_{17} .

Neste sistema, analogamente ao caso anterior, as T_C das fases formadas no estado bruto de fusão são muito próximas às T_C das fases detectadas após o tratamento térmico. O mesmo acontece com os valores e comportamento das propriedades magnéticas das ligas em ambos estados. O tratamento térmico não muda as propriedades

da liga, somente o tamanho dos grãos e também não é muito representativo, só serve para liberar tensões que possa ter a estrutura devido ao processo de obtenção.

Ainda continua a polêmica se no caso da concentração $x=15$ no estado bruto de fusão, a fase formada é certamente A_1 . As características desta liga apontam na formação da fase A_1 , mas também poderia se pensar na formação da fase D_1 com tamanho de grão menor. A diferença entre estas duas fases está no tamanho de grão e no comportamento com o tratamento térmico, já que A_1 é uma fase metaestável. Neste sentido lembramos os trabalhos feitos por Neiva no sistema binário $Pr_{80}Fe_{20}$. De acordo com Neiva [73], a fase A_1 formada nessa liga tem características similares a uma outra fase nomeada μ achada no sistema $Nd-Fe-Al$ por Grieb e colaboradores [111]. Neiva conclui que a fase μ corresponde à fase A_1 estabilizada com Al. Para nosso caso não descartamos a possibilidade que o C faz um papel similar ao Al neste sistema, mas não posso assegurar pois temos o caso binário com uma T_C similar a esta que estamos relatando.

4.4.3.b)- Medidas da Susceptibilidade a baixas temperaturas.

Para completar o estudo e caracterização das ligas no sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$, estudamos a dependência da susceptibilidade ac como função da temperatura para cada uma das composições dadas com $15 \leq x \leq 65$. O objetivo desta medição é determinar outras fases magnéticas que possam ter na liga. As medidas foram feitas em amostras na forma de paralelepípedos com dimensões $1x1x5$ mm. O campo aplicado foi de 0.5 Oe com frequência de 500 Hz.

Na figura 4.39 se apresentam as curvas da susceptibilidade ac como função da temperatura para cada composição, no estado bruto de fusão (Fig.4.39a), assim como para as ligas após o tratamento térmico a $600^\circ C$, (Fig.4.39b).

No capítulo anterior se apresentou a curva para a concentração $x=15$, Fig.3.11b e c, para os estados bruto de fusão e após o tratamento térmico, respectivamente. Devido ao fato que o maior elemento que compõe nossas ligas é o Pr e que o ion de Pr^{3+} apresenta a transição de ordem antiferromagnética para a temperatura de $20K$ todas as curvas correspondentes ao estado bruto de fusão apresentam uma

irregularidades perto dessa temperatura. Como igualmente se observa, em todas elas, um pequeno máximo no valor da susceptibilidade na temperatura de 9K. Estas duas irregularidade nos valores da curva de susceptibilidade ac em função da temperatura, são observadas também na medição feita no composto de Pr metálico que aparece na figura 3.11a.

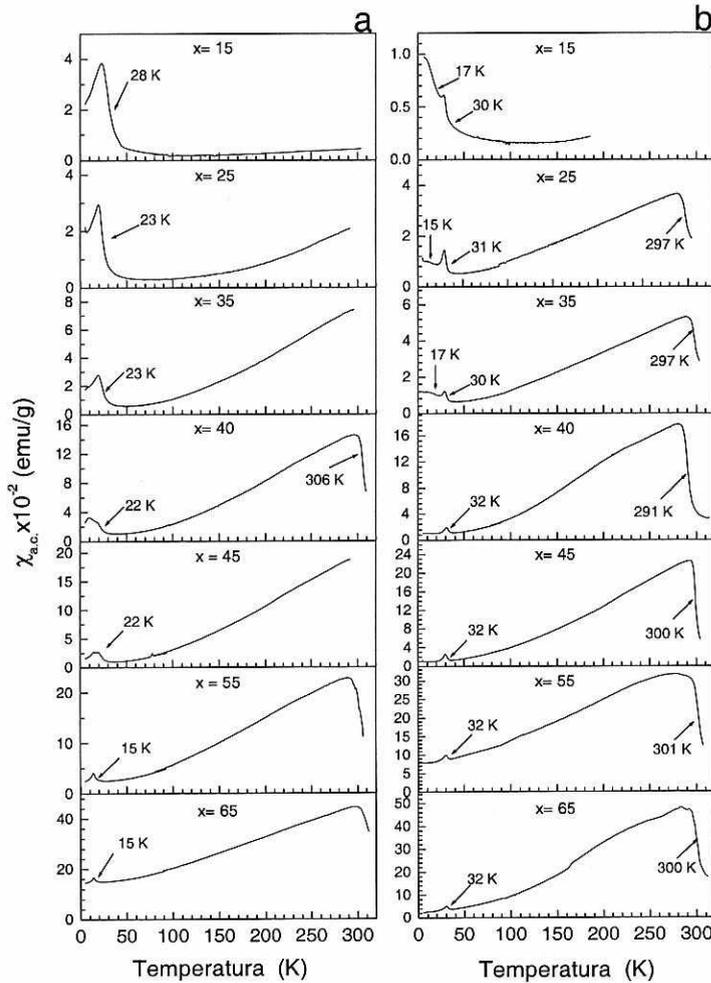


Fig.4.39. Susceptibilidade magnética inicial, (χ_{AC}) em função da temperatura para as ligas $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ no intervalo de composições $15 \leq x \leq 65$ e temperaturas entre $4,5 \leq T \leq 200$ K, o lado a) corresponde às amostras no estado bruto de fusão, o lado b) após o tratamento térmico.

A transição observada nas temperaturas em torno de 20K é também observada nas curvas de susceptibilidade ac em função da temperatura, da liga $Pr_5Fe_2C_6$ no estado bruto de fusão que se apresenta no apêndice A3-f, neste caso 13K. Como resultado das proximidades destas duas temperaturas não podemos descartar a formação do composto $Pr_5Fe_2C_6$ na liga.

Fora destas transições nenhuma outra transição é observada nas ligas para baixas temperaturas. Para as temperaturas perto da temperatura ambiente se detecta uma transição que corresponde à temperatura de Curie da fase Pr_2Fe_{17} a qual ocorre à $15^\circ C$ [80].

Para as amostras tratadas termicamente pode-se notar pequenas mudanças. O máximo no valor da susceptibilidade na temperatura de 9 K, continua aparecendo, junto com ela uma pequena irregularidade na temperatura em torno dos 17K é observada. Estas duas irregularidades são associadas aos estados antiferromagnéticos do ion Pr^{3+} que, como foi visto, também são observadas no caso da curva de Pr metálico, figura 3.11a.

Para temperaturas em torno dos 30 K aparece uma transição bem definida que também se observa na liga $Pr_5Fe_2C_6$ após o tratamento térmico, por isso associamos esta transição à formação de esse composto na liga, a qual é paramagnética à temperatura ambiente e se ordena a baixas temperaturas.

Pode-se notar que a transição para temperaturas perto da temperatura ambiente, que corresponde à T_C da fase Pr_2Fe_{17} não muda ao variarmos o conteúdo relativo Pr-Fe. Em tal sentido acontece o mesmo que no sistema de Nd, a fase 2-17 não incorpora carbono intersticialmente, pois o carbono interage com a terra rara formando compostos RE-C, altamente corrosivos e não em sítios intersticiais da estrutura, formando compostos do tipo $Pr_2Fe_{17}C_x$.

Em sentido geral, o sistema $Pr_{95-x}Fe_xC_5$ não tem muita diferença em relação ao sistema com Nd, o comportamento de D_1 é similar em ambos sistemas.

Finalmente a fase D_1 aparece nos sistemas RE-Fe-C ao mudarmos o conteúdo relativo Nd-Fe. Com a finalidade de ter mais conhecimento com relação à formação desta fase, o sistema $Nd_{85-x}Fe_{15}C_x$ foi estudado com $15 \leq x \leq 45$. Os resultados se apresentam no apêndice A5a-c, onde se mostra que a fase D_1 aparece até a concentração $x=35$, para $x=45$ aparecem as fases Nd_2Fe_{17} e $Nd_2Fe_{14}C$ desde o estado bruto de fusão das ligas.

4.4- Conclusões do capítulo.

Neste capítulo foram estudadas as ligas de $RE_{80-x}Fe_xC_5$ com o objetivo de ganhar em conhecimento com relação das características da fase D_1 , assim como conhecer o intervalo de composições em que ela se forma. As amostras foram estudadas tanto no estado bruto de fusão quanto após serem tratadas termicamente a $600^\circ C$ por 2 horas. Depois de terem sido discutidas e analisadas as medições feitas nas ligas podemos chegar às seguintes conclusões:

Como no capítulo anterior achamos que a fase A_1 aparece na liga $RE_{80}Fe_{15}C_5$ no estado bruto de fusão. O caráter metaestável da fase A_1 faz com que o tratamento térmico a $600^\circ C$ provoque a dissolução de A_1 e apareça a fase D_1 com morfologia de agulhas, diferente da apresentada por A_1 . As T_C destas duas fases são muito próximas.

As agulhas correspondentes à fase D_1 , são agulhas muito compridas e que aparecem nas ligas até a concentração $x = 45$, onde coexiste com uma outra fase magnética com T_C perto da temperatura ambiente e que corresponde ao composto RE_2Fe_{17} . As propriedades magnéticas correspondentes à fase D_1 são predominantes nas ligas até a concentração $x = 35$. Para a concentração $x = 25$, a fase D_1 se apresenta como única fase magnética.

A fase D_1 é uma fase magneticamente dura e altamente anisotrópica.

Os espectros Mössbauer feitos nas ligas com Nd apresentam um doubleto que corresponde a uma fase paramagnética a temperatura ambiente, a qual vai se ordenar para baixas temperaturas. Em efeito as curvas da susceptibilidade em função da temperatura mostram a existência de uma transição para temperaturas em torno dos 70K e 30K para o caso de $RE = Nd, Pr$ respectivamente. Estas transições foram observadas nos compostos $RE_5Fe_2C_6$ com $RE = Nd$ e Pr , pelo que não descartamos a formação destes compostos.

Nas ligas não se formam, para nossas condições experimentais, compostos onde o carbono vai se incorporar em sítios intersticiais da estrutura cristalina, compostos

tipo $RE_2Fe_{17}C_x$. O excesso de carbono vai formar compostos tipo RE-C com alto poder corrosivo.

Conclusões do Trabalho.

Neste trabalho estudamos o sistema $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ para $RE = Nd, Pr$ variando a concentração em $0.85 \leq x \leq 1.00$. Depois de comprovarmos a formação de uma nova fase chamada D_1 , na liga $RE_{80}Fe_{15}C_5$ após o tratamento térmico a $600^\circ C$ por 2 horas, estudamos o sistema $RE_{95-x}Fe_xC_5$ com $RE = Nd, Pr$ e no intervalo $15 \leq x \leq 65$, mudando a concentração relativa $RE:Fe$, assim se determinou o intervalo no qual D_1 aparece.

Partimos de fatos conhecidos com relação a formação da fase metaestável A_1 em os sistemas $RE_{80}Fe_{20}$ e $RE_{80}Fe_{15}B_5$ e a evolução desta fase com o tratamento térmico a $600^\circ C$ por 2 horas, no caso do sistema $RE_{80}Fe_{15}B_5$ nas ligas recozidas acontece a dissolução de A_1 e aparece a fase $RE_2Fe_{14}B$. Depois de analisar e discutir as experiências realizadas posso chegar às seguintes conclusões:

- Para o sistema $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ com $RE = Nd$ e Pr , para $0.85 \leq x \leq 1.00$, a fase metaestável A_1 é a fase magnética fundamental que se forma no estado bruto de fusão. Ela aparece formando um eutético fino em todo o intervalo de concentrações. Pequenas quantidades da fase A_3 (se $RE = Nd$) ou A_3' para $RE = Pr$, são observadas para concentrações abaixo de $x = 0.90$. Nas nossas condições experimentais, como não foram observadas mudanças na temperatura de Curie das fases observadas, achamos que o carbono não se incorpora intersticialmente nas fases A_1 , A_3 ou A_3' . As fases A_3 ou A_3' só aparecem quando na liga incorporamos pequenas quantidades de boro e são uma modificação monoclínica da fase ϕ .

- Após o tratamento térmico a fase A_1 se dissolve e aparece a fase $RE_2Fe_{14}B$ para as concentrações diferentes de $x = 1.00$. Outras fases continuam aparecendo como o caso da fase A_3 e A_3' . De maneira igual ao estado bruto de fusão, o carbono não deve se incorporar intersticialmente nestas fases.

- No caso da liga $RE_{80}Fe_{15}C_5$ ($x = 1.00$) para $RE = Nd$ e Pr após o recozimento aparece a fase D_1 com morfologia diferente a que possui a fase A_1 .

As temperaturas de Curie destas duas fases são muito próximas. A fase D_1 somente é formada na ausência de boro. Devido à proximidade das T_C destas duas fases, não se pode excluir a possibilidade da fase A_1 ser a fase D_1 . Seriam necessárias medidas complementares para poder distingui-las. A nova fase D_1 é diferente da fase $RE_2Fe_{14}C$.

- A variação relativa do conteúdo RE:Fe, nos sistemas $RE_{95-x}Fe_xC_5$ para RE= Nd, Pr provoca mudanças na morfologia das ligas no estado bruto de fusão. O aumento de Fe, muda a morfologia que apresenta a liga, para $x > 15$ aparecem agulhas. Estas agulhas são perceptíveis até a concentração $x= 45$. De acordo com as curvas de TMA, a fase D_1 aparece até essa concentração. Por isso, associamos esta morfologia (agulhas) à fase D_1 . A fase D_1 aparece no sistema para as concentrações $x \leq 45$. Para $x= 25$ aparece como única fase magnética. Para as concentrações superiores coexiste com a fase RE_2Fe_{17} . Para as concentrações superiores a $x \geq 55$ somente aparece a fase RE_2Fe_{17} e D_1 deixa de existir. O fato que a T_C achada para o composto 2-17 é a mesma que aparece relatada na literatura, faz acreditar que o carbono também não se incorpora intersticialmente nesta estrutura.

- A fase D_1 é uma fase com alto campo coercivo e apresenta uma alta anisotropia e o tratamento térmico a $600^\circ C$ por duas horas não afeta suas propriedades.

- Os espectros Mössbauer mostram a presença de fases magnéticas não ordenadas à temperatura ambiente, as quais vão se ordenar em baixas temperaturas. No caso da liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ aparecem duas fases paramagnéticas, enquanto que no caso das ligas $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ para $x=15, 25$ somente achamos uma. As medidas de χ_{AC} mostram o ordenamento destas fases. Por comparação com o sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$, achamos que foi formado o composto $RE_5Fe_2C_6$.

A temática estudada é muito interessante, com grande aplicação nos sistemas RE-Fe-C. Sugerimos, portanto, que se deve dar continuidade a este estudo para o qual fazemos as seguintes recomendações:

Realizar espectros Mössbauer empregando ^{57}Fe na fabricação das ligas, para determinar os campos hiperfinos correspondentes aos sítios da fase D_1 e completar o estudo para baixas temperaturas, determinando assim quais são as fases que se ordenam a baixas temperaturas.

Determinar com exactitude a temperatura de fusão da fase D_1 , assim como a estabilidade desta fase com a temperatura de recozimento.

REFERÊNCIAS:

1. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura. *J. Appl. Phys.* **55** 2083. (1984)
2. J. J. Croat, J. F. Herbst, R.W. Lee and F. E. Pinkerton. *J. Appl. Phys.* **55** 2078. (1984).
3. B. D. Cullity. "*Introduction to magnetic materials*". Adisson-Wesley Publishing Co., Reading Massachusetts (1972).
4. J.M.D. Coey "*Rare-Earth Iron Permanent Magnets*" Claredon Press, Oxford, (1996).
5. J.M.D. Coey "*Fundamentals in Modern Magnetism*" In: F.C. Pu, Y.J. Wang, C.H. Shang. "*Aspects of Modern Magnetism*" World Scientific Publishing Co. Singapore (1996) p.2-32
6. K.H.J. Buschow . "*Mat. Science Reports.*" 1 Elsevier Science Publishers, Netherlands, (1986).
7. J. F. Herbst. "Rev. Mod. Phys." 63 819. (1991)
8. J. Fidler. "*Influence of microstructure on coercivity of rare earth-iron permanent magnets*" In J.L.Sánchez and F. Lecabue "*Int. Workshop Magn., Magn. Mater. and their Appl.*", May 21-29,1991. La Habana, Cuba, **55**, IOP Publ. Co.
9. K.H.J. Buschow "*Ferromagnetic Materials*", **vol. 4.**, Chap. 1, Elsevier, Amsterdam (1988) p. 1.
10. G Schneider, F.J.G. Landgraf, F.P. Missell, J. Less-Common. Metals **153** (1989) 169.
11. V.F Terekhova, E.V. Maslova and Y.M. Savistkiy, "Russ. Metall." **6** (1965) 50.
12. G. Schneider, G. Martinek, H.H. Stadelmaier and G. Petzow, *Mater. Lett.* **7** (1988) 215.
13. J.P Nozieres, "Aimants Nd-Fe-B prepares par corroyage a chaud d'alliages massifs: proprietes magnétiques et mecanismes de coercitivité". These Docteur de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France (1990).
14. J.L. Sánchez Llamazares. "Propiedades Magnéticas y fases intergranulares en aleaciones base Nd₂Fe₁₄B para imanes permanentes". Tesis de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de La Habana, Cuba (1993).
15. J.L. Sánchez Llamazares, S. Díaz Castañón, G. López Núñez. and M. Mirabal-García, *Mater. Letters* **19** (1994) 143.

16. K.H.J. Buschow, C.J.M. Denissen, B.D. Mooij, F.R. De Boer, R. Verhoef and Zhang Zhi-Dong. *J. De Phys.* **C8, N° 12, Tome 49**, (1988) 593.
17. K.H.J. Buschow, B.D. De Mooij and C.J.M. Denissen *J. Less-Common. Metals* **141** (1988) L15.
18. W. E. Wallace, "*Prog. Rare Earth Sci. and Tech.*", **Vol. III** (1968) p. 1
19. K.H.J. Buschow, "*Phys. Status Solidi A*", **7** (1971) 7
20. P. Allia "*Basic concepts of ferromagnetism: a primer*" In: L. Lanotte, F. Lucari & L. Pareti. "*Magnetic Properties of Matter*". World Science Publishing Co. Napoli (1995) p.1
21. A. H. Morris "*The Physical Principles of Magnetism*". 1965 John Wiley & Sons, Inc.
22. H. Kronmüller "*Micromagnetism in Modern Magnetic Materials*" In: F.C. Pu, Y.J. Wang, C.H. Shang. "*Aspects of Modern Magnetism*" World Scientific Publishing Co. Singapore (1996) p 33-55
23. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth "*Philos. Trans. Roy. Soc.*". London **240A** 1948, p. 599.
24. I.S. Jacobs and C. P Bean "*Phys. Rev.*" **100** (1955) 1060.
25. H.E. Frei, S. Shtrikman and D. Treves "*Phys. Rev.*" **106** (1957) 446.
26. H. Zijlstra "*Ferromagnetic Materials*" E.P Wohlfarth North-Holland Publishing Co., Amsterdam. **Vol 3** (1983) p. 37
27. W. F. Brown Jr. "*Rev. Mod. Phys.*". **17** (1945) p. 15
28. W. F. Brown Jr. "*J. Appl. Phys.*". **30** (1959) p. 130S.
29. E. P. Wohlfarth "*J. Phys. F*". **14** (1984) L155.
30. K. D Durst and H Kronmüller In: "*4th Intern. Symp. On Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth – Transition Metal Alloys*". (1985) Dayton, Ohio p. 725.
31. K. D Durst and H Kronmüller and G. Schneider. In: "*5th Intern. Symp. On Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth – Transition Metal Alloys*" (1987) Bad Soden, Germany. 209.
32. K. D Durst and H Kronmüller *J. Mag. Magn. Mater.* (1987) **68** p. 63.
33. H. Kronmüller, K.D Durst and G. Martinek "*J. Mag. Magn. Mater.*" **69** (1987) p.149.
34. H. Kronmüller, K.D Durst, S. Hock and G. Martinek "*J. de Phys.*" **49** (1988) C8-623.

35. H. Kronmüller, K.D Durst and M. Sagawa “*J. Mag. Magn. Mater.*” **74** (1988) p.291.
36. D. Givord, A. Liénard, P. Tenaud and T. Viadieu. “*J. Mag. Magn. Mater.*” **67** (1987) L281.
37. D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu and G. Hadjipanayis. “*J. Appl. Phys.*” **61** (1987) 3454.
38. D. Givord, C. Heiden, A. Höehler, P. Tenaud, T. Viadieu and K. Zeibig. “*IEEE Trans. Magn.*” **MAG24** (1988) 1918.
39. D. Givord, P. Tenaud and T. Viadieu. “*IEEE Trans. Magn.*” **MAG24** (1988) 1921.
40. D. Givord, P. Tenaud and T. Viadieu. “*J. Mag. Magn. Mater.*” **72** (1988) 247.
41. G. Schneider, F.J.G. E-Th. Hening, H.H. Stadelmaier and G. Petzow “*Z Metallkde*” **78** (1987) 694.
42. J. Fidler and K.G. Knoch. “*J. Magn. Magn. Mater.*” **80** (1989) 48.
43. V. Drozzina and R. Janus. “*Nature*” **135** (1935) 36.
44. K.H.J. Buschow, “*Rep. Prog. Phys.*” **40** (1977) 1179.
45. H.H. Stadelmaier, N.A. ElMasry, N.C. Liu and S.F. Cheng. “*Mat. Lett.*” **2** (1984) p. 411
46. K.H.J. Buschow, D.B. De Mooij and H.M. Vaan Noort “*Philips J. Res.*” **40** (1985) p. 227.
47. Y. Matsuura, S. Hiroswawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and Osamura. “*Jpn. J. appl Phys.*” **24** (1985) L635.
48. J.F. Cannon, D.L. Robertson, H.T. Hall. “*Mat. Res. Bull.*” **7** (1972) p.5.
49. R.C. Taylor, T.R. McGuire, J.M.D. Coey and A. Gangulee “*J. Appl. Phys.*” **49** (1978) p. 2885.
50. H.A. Alperin, R.W. Gillmor, S.J. Pickart and J.J. Rhyne. “*J. Appl. Phys.*” **50** (1979) p. 1958.
51. H.H. Stadelmaier, G. Schneider and M. Ellner “*J. Less-Common Met.*” **115** (1986) L11.
52. O. Kubaschewski “*Iron-binary phase diagrams*”. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. New York (1982) p.100.

53. J.J. Croat "J. Appl. Phys." **53** (1982) p. 3161.
54. M. Sagawa, S. Hirosawa, Y. Matsuura, S. Fujimura, H. Tokuhara and K. Hiraga. "IEEE Trans. Magn." **MAG22** (1986) p. 910.
55. J.M.d. Coey "CEAM News Letter". **7** (1987) p. 3
56. G. Schneider, G. Marinek, H.H. Stadelmaier and G. Petzow "J. Less-Common Met." **153** (1988) 169.
57. G.C. Hadjipanayis, A. Tsoukatos, J. Strzeszewski, G.J. Long and O.A. Pringle "J. Mag. Magn. Mater." **78** (1989) L1.
58. G. Schneider, F.J.G. Landgraf, and F.P. Missell. "J. Less-Common Met." **153** (1989) 169.
59. G. Schneider, F.J.G. Landgraf, V. Villas-Boas and F.P. Missell. "Additional ferromagnetic phases in Fe-Nd and Fe-Nd-B and the effect of a 600°C annealing". In: "10th Inter Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications" Kyoto, Japan. **Vol. I** (1989) 63.
60. J.M. Morreau, L. Paccard, J.P. Nozières, F.P. Missell, G. Schneider and V. Villas-Boas. "J. Less-Common Met." **163** (1990) p. 245.
61. V. Villas-Boas, "Mecanismos de coercividade e fases intergranulares em ímãs RFeB". Tese de Doutorado, Inst. de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil (1992).
62. F.J.G. Landgraf, G. Schneider, V. Villas-Boas and F.P. Missell. "J. Less-Common Met." **163** (1990) 209.
63. L.X. Liao, Z. Altounian and D.H. Ryan. "J. Appl Phys." **67** (1990) 4821.
64. C.J. Yang, S.D. Choi, and W.Y. Lee, "J. Appl. Phys." **69** (1991) 5527.
65. C.J. Yang, W.Y. Lee, S.D. Choi and Y. H. Jeong, "Mater Lett." **12** (1991) 233.
66. J.L. Sánchez, F. Leccabue, F. Bolzoni and R. Panizzieri, "J. Magn. Magn. Mater.", **84** (1990) p.79.
67. J.L. Sánchez Ll., F. Calderón, F. Bolzoni, F. Leccabue, and X. R. Hua, "J. Magn. Magn. Mater.", **86** (1990) p.307.
68. J.L. Sánchez Ll., F. Calderón, F. Bolzoni, F. Leccabue, X. R. Hua and J.P. Nozieres, "J. Magn. Magn. Mater.", **86** (1990) p.301.
69. D. Givord, J.P. Nozieres, J.L. Sánchez Llamazares and F. Leccabue, "J. Magn. Magn. Mater.", **11** (1992) p.164.

70. G. Schneider, F.J.G. Landgraf, V. Villas-Boas, G.H. Bezerra, F.P. Missell, and A.E. Ray, "*Mater Lett.*" **8** (1989) 472.
71. V. Villas-Boas, F.P. Missell, G. Schneider, Q. Lu and D. Givord, "*Solid State Commun.*" **74** (1990) p. 683.
72. A.C. Neiva, T. Yonamine, F.J.G. Landgraf and F.P. Missell, "*Stable and Metastable Phase in Pr-Fe and Pr-Fe-B*". In: "Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys", Pittsburg, Carnegie Mellon University, **Vol. II**, (1990), p. 236.
73. A.C. NEIVA, "*Diagramas de fases de interesse para a produção de ímãs permanentes Pr-Fe-B e Sm-Ti-Fe*". Tese de Doutor em Engenharia, São Paulo, Brasil (1993).
74. J.L. Sánchez Ll., G. López, E. Estevez and J. Fidler, "*Magnetic and microstructural characterization of as-cast and 600 oC annealed Pr₈₀Fe₁₅(B_{1-x}C_x)₅ alloys (0.0 ≤ x ≤ 1.0)*". In: F. P. Missell, V. Villas-Boas, H. R. Rechenberg, F. J. G. Landgraf. "9th International Symposium on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM metal alloys" São Paulo, Brazil, September 1-5, 1996. World Scientific (1996) p. 152-163.
75. J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkertn and W.B. Yellon, "*Phys. Rev.*" **B29** (1984) p. 4176.
76. C. Abache and H. Oesterreicher, "*J. Appl Phys.*" **57** (1985) p. 4112.
77. A. Bezinge, H.F. Braun, J. Muller, K.Yvon, "*Solid State. Commun*" **55** (1985) p. 131.
78. D.B. de Mooij; K.H.J. Buschow, "*Philips J. Res.*" **43** (1988) p. 70.
79. K. H. J. Buschow, "*Rep. Prog. Phys.*" **54** (1991) p. 1123
80. K. H. J. Buschow, "*Ferromagnetic Materials.*" In: E.P. Wohlfarth and K.H.J. Buschow, **Vol. 4** (1988) Elsevier, Amsterdam.
81. K. H. J. Buschow, D.B. de Mooij, M. Brouha, H.H.A. Smit and R.C. Thiel, "*IEEE Trans Magn..*" **MAG-24** (1988) p. 1611.
82. R.B. Helmholtz and K. H. J. Buschow, "*J. Less-Common Met.*" **144** (1988) L33.
83. F.R. De Boer, Y-K Huang, Z-D Zhang, D.B. de Mooij and K. H. J. Buschow, "*J. Mag. Magn. Mater.*" **72** (1988) p. 167.
84. C.D. Fuerst and E.G. Brewer "*J. Appl Phys.*" **70** (1991) p. 6444.
85. K.H.J Buschow, B.D. de Mooij, and C.J.M. Denissen, "*J. Less-Common. Metals*" **141** (1988) L15.

86. R. Coehoorn, J.P.W.B. Duchateau and C.J.M. Denissen, "*J. Appl. Phys.*" **65** (1989) p. 704
87. N. C. Liu and H.H. Stadelmaier "*Mater. Lett.*" **4** (1986) p. 377.
88. R. Van Mens, D.B. de Mooij and K.H.J. Buschow. "*J. Appl. Phys.*" **64** (1988) p. 5708.
89. N. C. Liu and H.H. Stadelmaier and G. Schneider "*J. Appl. Phys.*" **61** (1987) p. 3574.
90. Y.C. Sui, Z.D. Zhang, Q.F. Xiao, W. Liu, T. Zhao, X.G. Zhao, Y.C. Chuang, "*J. Alloys Comp.*" **267** (1998) p. 215
91. T.S. Jang and H.H. Stadelmaier "*Mater. Lett.*" **9** (1990) p. 483
92. T.H. Jacobs, C.J.M. Denissen and K.H.J Buschow, "*J. Less-Common. Metals*" **153** (1989) L5.
93. K.H.J Buschow and B.D. de Mooij, "*J. Less-Common. Metals*" **142** (1988) 349.
94. E-Th. Henig and B. Grieb, In: G.J. Long and Grandjean (Eds.) "*Supermagnets Hard Magnetic Materials.*" Kluwer Academic. Dordrecht, Boston. London (1991) **Chapter 9**. P. 217
95. B. Grieb, E-Th Henig, G. Martinek, H.H. Stadelmaier and G. Petzow, "*IEEE. Trans Mag.*" **26** (1990) p. 1367.
96. B. Grieb, K. Fritz and E-Th Henig, "*J. Appl. Phys.*" **70** (1991) p. 6447.
97. O. Mao, Z. Altounian, J. Yang, J.O. Ström-Olsen, "*J. Appl. Phys.*" **79** (1996) p.5536.
98. J.B. Yang, A. Handstein, A. Kirchner, O. Gutfleisch and K.H. Muller, "*J. Alloys Comp.*" **316** (2001)p.290
99. J.B. Yang, A. Kirchner, O. Gutfleisch, A. Handstein, D. Eckert and K.H. Müller, "*J. Mag. Magn. Mater.*" **231** (2001) L4-L8.
100. G. López, "*Fases magnéticas estables y metaestables en aleaciones $RE_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ para $0.00 \leq x \leq 1.00$ y $RE = Nd, Pr$* ". Tesis de Maestría em Ciencias Físicas, Habana, Cuba (1997).
101. J.L. Sánchez, G. López, E. Estevez and J. Fidler, "*J. Alloys Comp.*" **243** (1996) p. 120.
102. J.L. Sánchez, G. López, E. Estevez and J. Fidler, "*J. Alloys Comp.*" **264** (1998) p. 252.

-
103. R. Politano, A.C. Neiva, H. Rechenberg and F.P. Missell, "*J. Alloys Comp.*" 184 (1992) p. 121
104. J.L. Sánchez, N. Suárez, S. Díaz and G. López, "*Magnetic behavior of as-cast RE₈₅(Fe_{1-x}Al_x)₁₅ (RE= Nd, Pr) alloys*" In: F. Leccabue and J. L. Sánchez Llamazares, "*Magnetism, Magnetic Materials and Their Applications*", La Habana, Cuba. May 21 (1991), IOP Publishing Co., p. 283.
105. O. Popov and M. Mikhov, "*J. Magn. Magn. Mater.*" 75 (1988) p.135.
106. J. Bernardi, J. Fidler and L. Rabenberg, "*TEM analysis of hot worked rare earth permanent magnets*". In: "*Proceedings of the 12th International Workshop. on RE Magnets and their Applications*", Camberra, Australia, 1992, p. 400.
107. F. Bolzoni, F. Leccabue, L. Pareti and J.L. Sánchez, "*J. de Physique*", **Coll. C6**, suppl. au No 9, Tome 46 (1985) p. 305.
108. S.Legvold, "*Rare Earths Metals and Alloys*", In: "*Forromagnetic Materials*" by E.P. Wohlfarth, **Vol. 1** p. 183 Elsevier Science Pub. B.V., First edition 1980, reprint 1986.
109. H.R. Rechenberg, F.J.G. Landgraf, A.C. Neiva, R. Politano and F.P. Missell, "*Mater. Lett.*" Vol. 14 (1992) p. 21.
110. V.P. Menushenkov, A.S. Lileev, M.A. Oreshkin and S.A. Zhuravlev, "*J. Mag. Magn. Mater.*" 203 (1999) p. 149.
111. B. Grieb and E.-Th. Hening "*Zeitschrift für Metallkunde*" **Vol. 82** (1991) p. 560
112. F.A.O. Cabral and S. Gama, "*J. Less-Common. Metals*" 167 (1990) 31.

Sistema de Unidades:

Grandeza	Sistema Gaussiano	Fator de Conversão	Sistema Internacional
Indução magnética (B)	G	10^{-4}	T
Intensidade de campo magnético (H)	Oe	$10^3 / 4\pi$	A/m
Magnetização (M)	G	10^3	A/m
Magnetização ($4\pi M$)	G	10^{-4}	T
Susceptibilidade por unidade de volume (χ_v)	emu/cm ³ Oe	4π	Adimensional
Susceptibilidade por unidade de massa (χ_g)	emu/g Oe	$4\pi 10^{-3}$	m ³ /kg
Momento magnético (μ)	erg/G = emu	10^{-3}	J/T (= Am ²)
Magnetização específica (σ)	Emu/g	$4\pi 10^{-7}$	Tm ³ /kg
Constante de anisotropia (K)	erg/cm ³	10^{-1}	J/m ³
Fator de desmagnetização (N)	Adimensional	$1/4\pi$	Adimensional
Fluxo (Φ)	Maxwell	10^{-8}	Wb

**ARTIGOS PUBLICADOS OU SUBMETIDOS A
PUBLICAÇÃO RELACIONADOS À TESE**

- 1- J. L. Sánchez Ll., **G. López**, E. Estevez and J. Fidler. “*Magnetic and microstructural characterization of as-cast and 600 °C annealed $Pr_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ alloys ($0.0 \leq x \leq 1.0$)*”. In: 9th International Symposium on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM metal alloys, São Paulo, Brazil, September 1-5, 1996. Eds. F. P. Missell, V. Villas-Boas, H. R. Rechenberg, F. J. G. Landgraf, World Scientific (1996) p. 152-163.
- 2- J. L. Sánchez Ll., **G. López**, E. Estevez and J. Fidler. “Metastable and stable magnetic phases in as-cast and annealed $Pr_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ alloys ($0.0 \leq x \leq 1.0$)” **J. Alloys and Compounds** vol. 264 (1998) 252-257.
- 3- **G. López**, J. L. Sánchez Ll., P. H. Domingues and V. Barthem. “*Magnetic analysis of $RE_{80}Fe_{15}C_5$ ($RE = Nd, Pr$) and $Nd_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ ($0.85 \leq x \leq 1.00$) alloys*”, **Materials Science Forum. Vol. 302-303** (1999) p. 299.
- 4- **G. López**, P. H. Domingues and J. L. Sánchez Ll. “*Magnetic analysis of $Nd_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ alloys ($0.85 \leq x \leq 1.00$)*” **J. Alloys and Compounds. Vol. 302** (2000) 209-214.
- 5- **G. López**, P. H. Domingues and J. L. Sánchez Ll. “*Magnetic phases in $Nd_{95-x}Fe_xC_5$ alloys ($15 \leq x \leq 65$)*” **J. Magn. Magn. Mater.** (2001)
- 6- **G. López**, P. H. Domingues and J. L. Sánchez Ll. “*Magnetic analysis of $Pr_{80}Fe_{15}(B_{1-x}C_x)_5$ alloys ($0.85 \leq x \leq 1.00$)*” **J. Magn. Magn. Mater.** (2001)

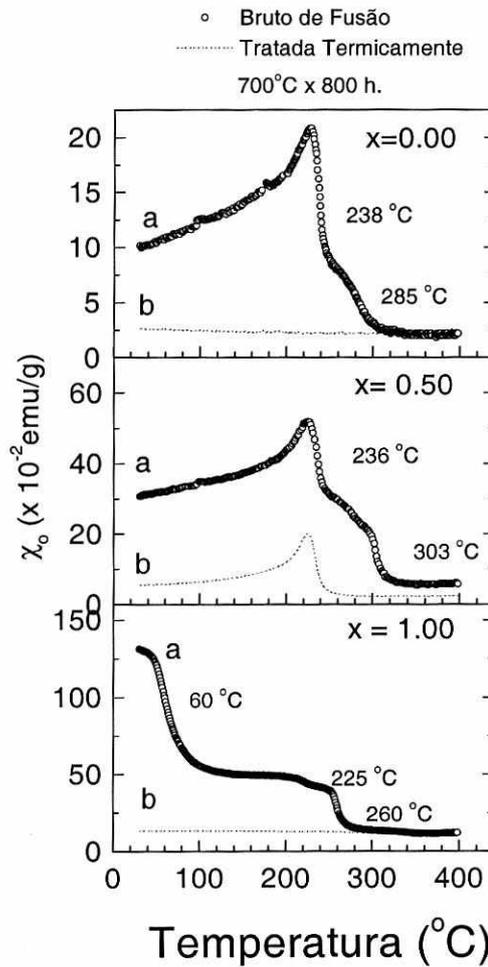
Ligas $\text{Nd}_5\text{Fe}_2(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_6$:

Fig. A-3.1. Curvas magnetização em função da temperatura para o sistema $\text{Nd}_5\text{Fe}_2(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_6$, com $x=0.0$; 0.5 e 1.0 , para os estados bruto de fusão (a), e após o tratamento térmico a 700°C durante 800 horas. Segundo o relatado em [78], são essas as condições para a obtenção da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$.

Tabela A-3.1 T_C encontradas nas ligas $Nd_5Fe_2(B_{1-x}C_x)_6$ para $x=0.00$, 0.50 e 1.00 . Pode-se notar que no caso de $x=0.00$ e $x=1.00$ nenhuma transição foi observada após as ligas terem sido tratadas termicamente à temperatura de $700^\circ C$ durante 800 horas¹. Para melhor comparação, se apresentam as fases conhecidas no sistema Nd-Fe-(B-C) com as temperaturas de Curie correspondientes

Sistema $Nd_5Fe_2(B_{1-x}C_x)_6$	CONCENTRAÇÕES:		
	0.00	0.50	1.00
Temperatura ($^\circ C$) das transições achadas <u>no estado bruto de fusão</u> .	238, 285	236, 303	60, 225, 260
Temperatura ($^\circ C$) da transições, achadas <u>após o tratamento térmico</u> .	Não temos	236	Não temos
Fases relatadas no sistema Nd-Fe-(B-C) com T_C , dadas em ($^\circ C$), perto das encontradas nestas ligas.	Nd ₂ Fe ₁₇ ($T_C= 55$), A ₁ ($T_C= 245$), Nd ₂ Fe ₁₄ B ($T_C=310$), A ₃ ($T_C= 290$) e Nd ₂ Fe ₁₄ C ($T_C= 260$).		

Tabela A-3.2 Se apresentam as transições observadas mediante as medidas de susceptibilidade A.C em função da temperatura, para as temperatura abaixo da ambiente e até 5 K..

Sistema $Nd_5Fe_2(B_{1-x}C_x)_6$	CONCENTRAÇÕES:		
	0.00	0.50	1.00
Temperatura (K) das transições achadas <u>no estado bruto de fusão</u> , a partir da medidas feitas de χ_{AC} , em função da temperatura.	9, 68	43	60, 121 ²
Temperatura (K) da transições, achadas <u>logo após do tratamento térmico</u> , a partir da medidas feitas de χ_{AC} , em função da temperatura.	9, 68	129	7, 28, 71

¹ As condições nas quais se forma o composto $Nd_5Fe_2C_6$ require-se tratamentos térmicos prolongados (800 h) na temperatura de $700^\circ C$.

² A temperatura de reorientação de spin no composto $Nd_2Fe_{14}C$, ocorre para a temperatura de 120 K.

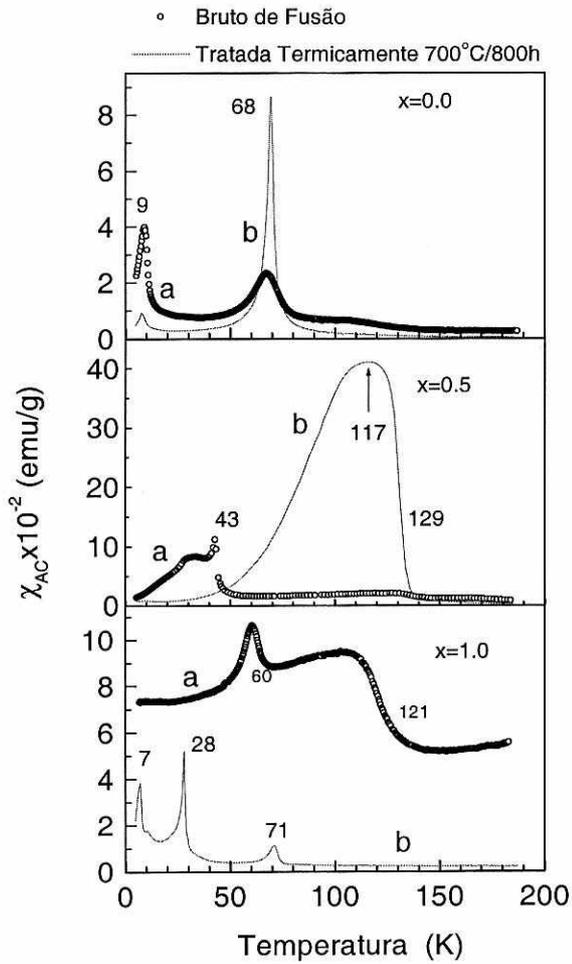


Fig. A-3.2. Curvas de susceptibilidade A.C. em função da temperatura para o sistema $Nd_5Fe_2(B_{1-x}C_x)_6$, com $x=0.0; 0.5$ e 1.0 , para os estados bruto de fusão (a), e após o tratamento térmico a $700^\circ C$ durante 800 horas.

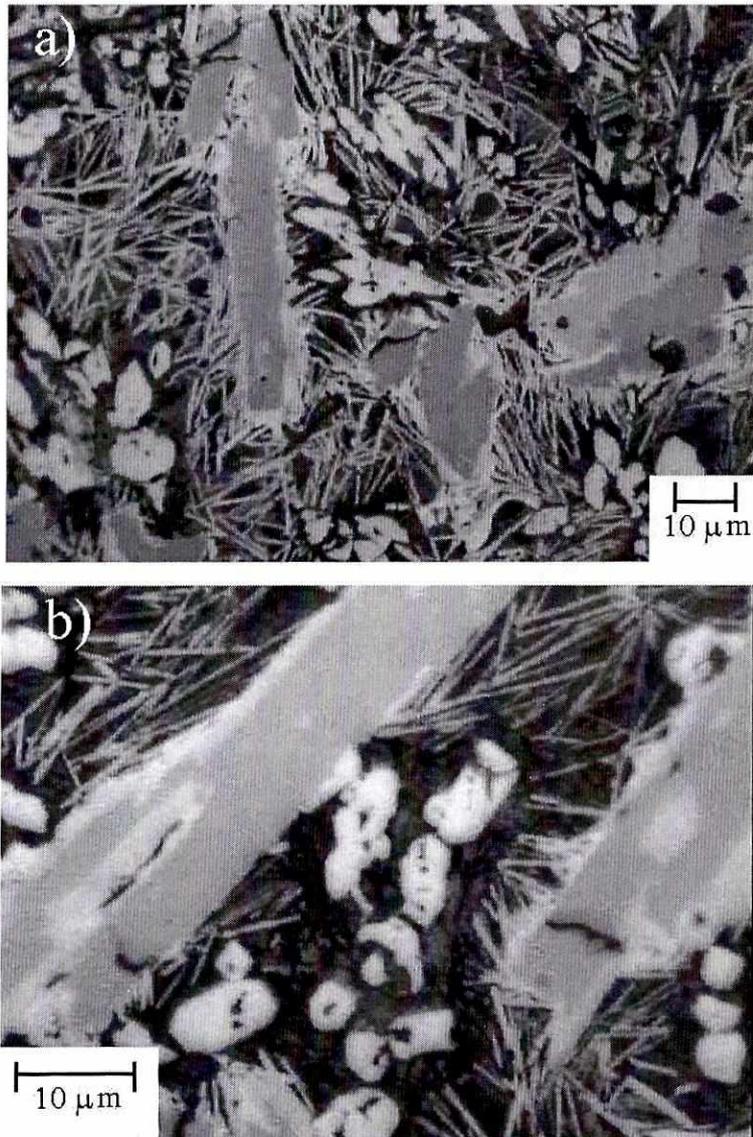


Fig.A-3.3 Micrografia da liga $Nd_5Fe_2B_6$ no estado bruto de fusão, b) aumento maior. Além da diversidade morfológica que nela se apresenta, temos nosso interesse nas agulhas menos grossas que também aparecem no caso da liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$, tanto para o estado bruto de fusão como após o tratamento térmico.

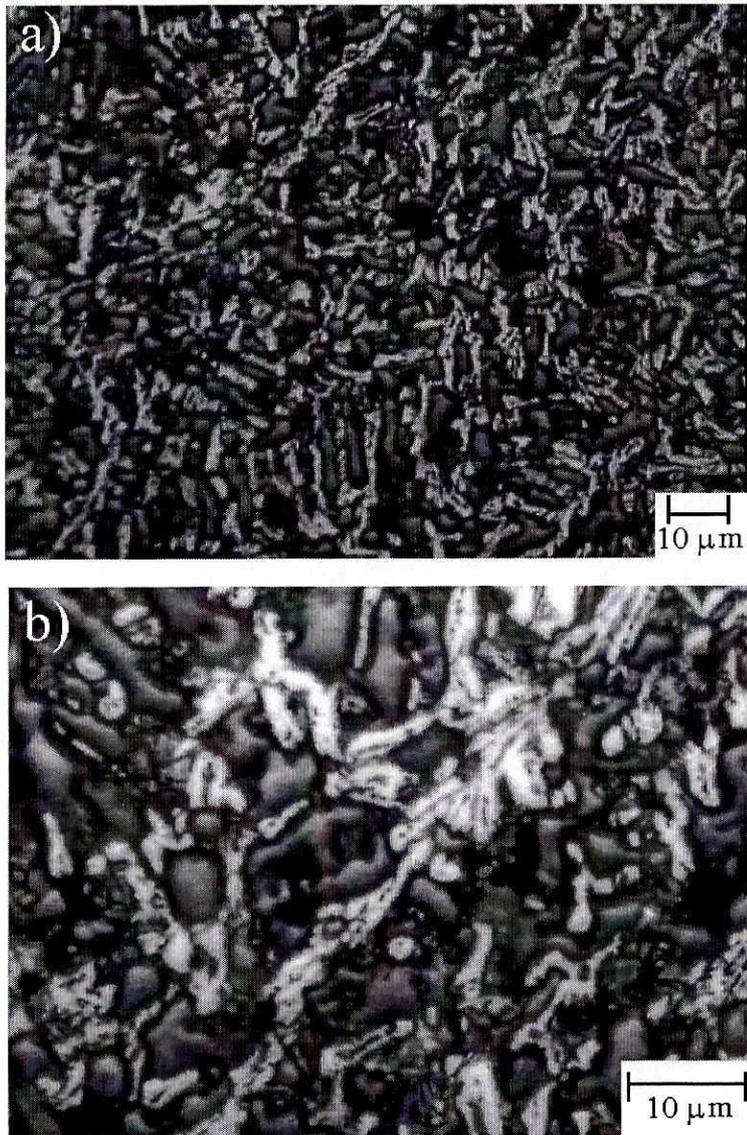


Fig.A-3.4 Micrografia da liga $Nd_5Fe_2C_6$ no estado bruto de fusão com dois aumentos diferentes. Neste caso, não foi observada nenhum tipo de agulhas.

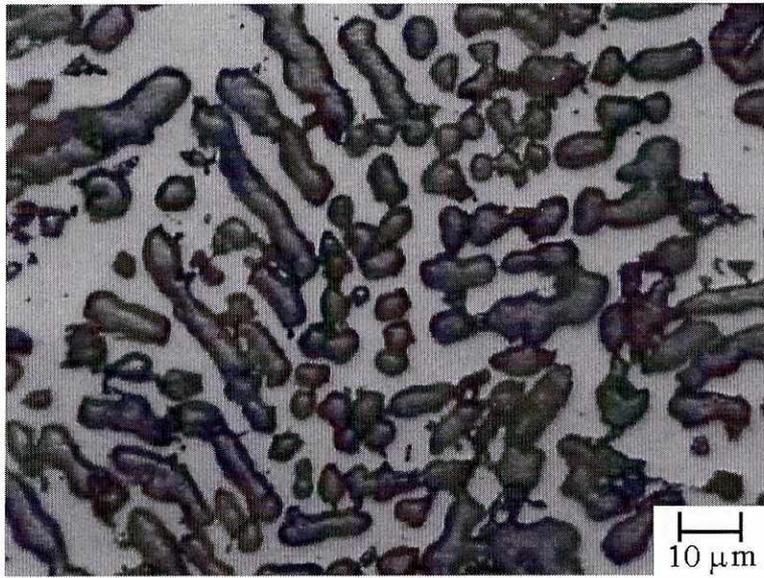


Fig.A-3.5 Micrografia da liga Nd₅Fe₂C₆ após o tratamento térmico a 700°C durante 800 horas.

Tabela A-4.1 Valores dos campos hiperfinos das ligas $Pr_{80}Fe_{20}$, $Nd_{80}Fe_{20}$ e $Nd_{73}Fe_{27}$ correspondente ao estado bruto de fusão, segundo Neiva, Rechenberg e Hadjipanayis respectivamente (tomado de 73).

$Pr_{80}Fe_{20}$	$Nd_{80}Fe_{20}$	$Nd_{73}Fe_{27}$
331	347	336
279	277	274
261	264	257
242	244	236
-	45	43

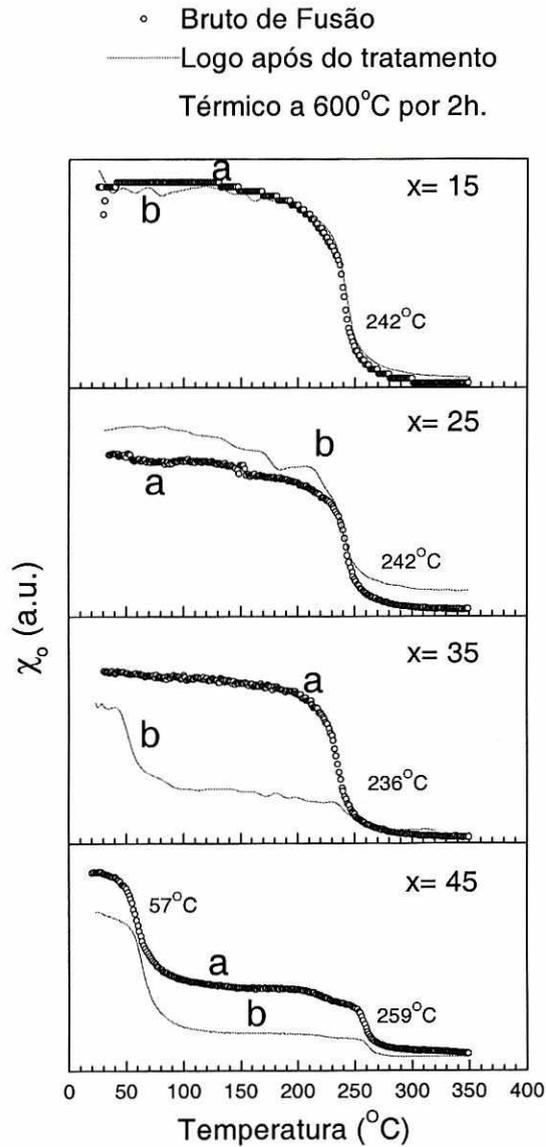
Ligas $\text{Nd}_{85-x}\text{Fe}_{15}\text{C}_x$:Concentrações estudadas: $x=15, 25, 35$ e 45 .

Fig. A-5.1. Curvas magnetização em função da temperatura para o sistema $\text{Nd}_{85}\text{Fe}_{15}\text{C}_x$ com $15 \leq x \leq 45$, para os estados bruto de fusão (a), e após o tratamento térmico a 600°C durante 2 horas.

Tabela A-5.1 T_C encontradas nas ligas $Nd_{85-x}Fe_{15}C_x$ para $15 \leq x \leq 45$.

Sistema $Nd_{85-x}Fe_xC_x$	CONCENTRAÇÕES:			
	15	25	35	45
Temperatura ($^{\circ}C$) das transições achadas no estado bruto de fusão.	242	242	236	57; 259
Temperatura ($^{\circ}C$) da transições, achadas logo após do tratamento térmico.	241	242	50; 239	60; 262
Fases relatadas no Sistema Nd-Fe-(B-C) com T_C dadas em ($^{\circ}C$), perto das encontradas nestas ligas.	Nd_2Fe_{17} ($T_C=55$), D_1 ($T_C=240$), e $Nd_2Fe_{14}C$ ($T_C=260$).			

Tabela A-5.2 Valores das temperaturas críticas para as transições observadas nas curvas de susceptibilidade em regime a.c. ($\chi_{a.c.}$) em função da temperatura para as ligas $Nd_{85-x}Fe_{15}C_x$ com $15 \leq x \leq 45$.

Sistema $Nd_5Fe_2(B_{1-x}C_x)_6$	CONCENTRAÇÕES:			
	15	25	35	45
Temperatura (K) das transições achadas <u>no estado bruto de fusão</u> , a partir da medidas feitas de χ_{AC} , em função da temperatura.	9; 65	9; 74	13; 69	65, 126 ¹
Temperatura (K) da transições, achadas <u>logo após do tratamento térmico</u> , a partir da medidas feitas de χ_{AC} , em função da temperatura.	9; 60	9, 63; 74	9; 63; 65	28; 65; 126

¹ A temperatura de reorientação de spin, no composto $Nd_2Fe_{14}C$, tem lugar para a temperatura de 120 K.

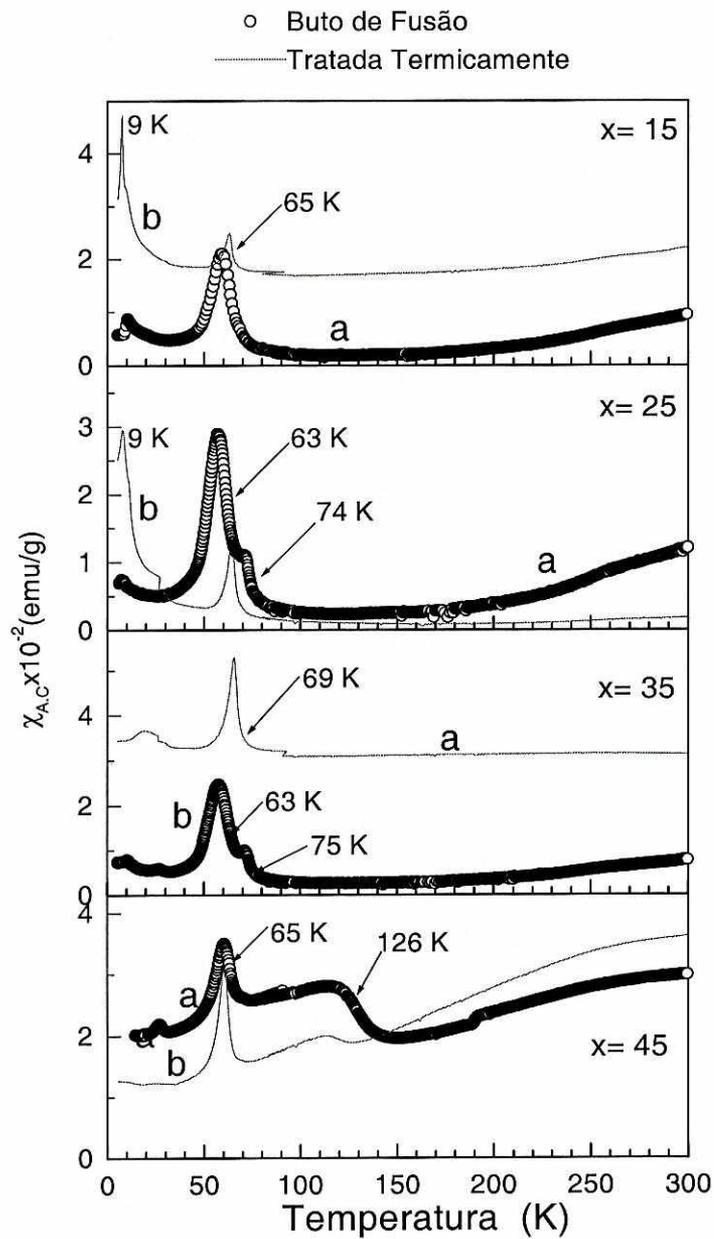


Fig. A-5.2. Curvas de susceptibilidade A.C. em função da temperatura para o sistema $Nd_{85-x}Fe_{15}C_x$ com $15 \leq x \leq 45$, para os estados bruto de fusão (a), e após o tratamento térmico a $500^\circ C$ durante 2 horas (b). As transições observadas nas temperaturas em torno dos 70K foram observadas também nas ligas $Nd_{95-x}Fe_xC_5$.

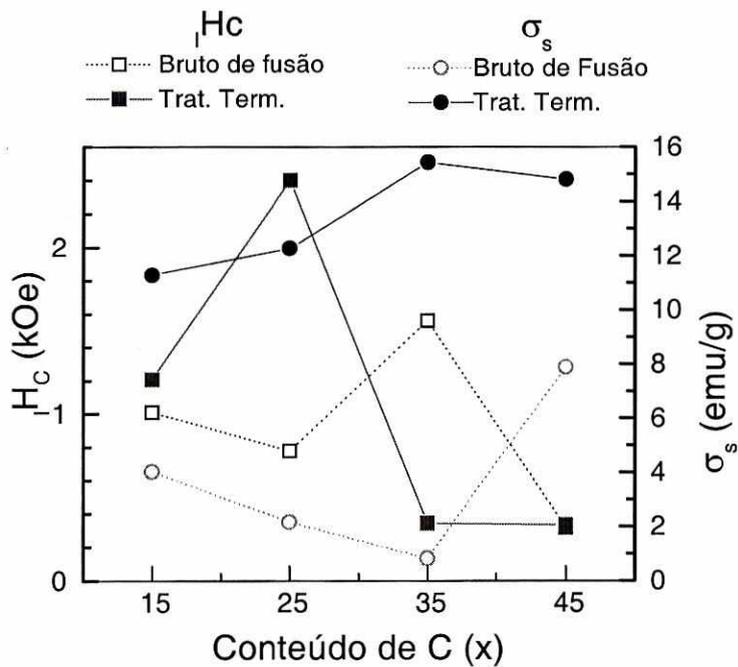


Fig. A-5.3 Valores das grandezas H_c e σ_s em função do conteúdo de C, para o sistema $Nd_{85-x}Fe_{15}C_x$ para as ligas no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico a 600°C por 2 horas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente e com um campo magnético externo máximo de 10 kOe.