

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**  
**MESTRADO EM MATERIAIS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DO  
(Nd,Pr)FeB NANOCRISTALINO COM ADIÇÃO DE TiC E Cr**

**VINÍCIUS CAPPELLANO DE FRANCO**

Caxias do Sul

2009

VINÍCIUS CAPPELLANO DE FRANCO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DO  
(Nd,Pr)FeB NANOCRISTALINO COM ADIÇÃO DE Ti E Cr**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em  
Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à  
obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos  
Materiais, na área de Física de Materiais Magnéticos.

Orientadora: Profa. Dra. Valquíria Villas Boas Gomes Missell

Co-orientadora: Profa. Dra. Regina Keiko Murakami

Caxias do Sul

2009

VINÍCIUS CAPPELLANO DE FRANCO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DO  
(Nd,Pr)FeB NANOCRISTALINO COM ADIÇÃO DE Ti E Cr**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em  
Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à  
obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos  
Materiais, na área de Física de Materiais Magnéticos.

Orientadora: Profa. Dra. Valquíria Villas Boas Gomes Missell

Co-orientadora: Profa. Dra. Regina Keiko Murakami

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 17 DE AGOSTO DE 2009

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Daniel Reynaldo Cornejo  
Instituto de Física - USP

Prof. Dr. Luiz Gustavo Pereira  
Instituto de Física – UFRGS

Prof. Dr. Frank Patrick Missell  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UCS

Prof. Dr. Francisco Catelli  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UCS

*"The supreme task of the physicist is to arrive at those universal elementary laws from which the cosmos can be built up by pure deduction."*

*(A. Einstein)*

## AGRADECIMENTOS

- Em especial à minha orientadora, a professora Valquíria Villas Boas Gomes Missell;
- À minha co-orientadora, professora Regina Keiko Murakami e ao professor Frank Patrick Missell;
- Ao pessoal do Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP;
- Ao Ricardo, ao Felipe, ao Gustavo e à Thais, do Laboratório de Caracterização Magnética e aos professores do Departamento de Física do CCET da UCS;
- Às minhas tias Ângela e Hermínia, ao meu tio André e à minha prima Carolina pela estadia em suas casas quando estive em São Paulo;
- Aos meus pais Maria Ignez e Miguel.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>9</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>12</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>13</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Magnetização e os domínios magnéticos.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Materiais magnéticos moles e duros.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Ímãs permanentes.....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Propriedades dos ímãs permanentes.....	24
2.3.2 Modelo de Stoner – Wohlfarth (SW).....	34
<b>2.4 Ímãs nanocristalinos – “Exchange spring magnets”.....</b>	<b>35</b>
2.4.1 Tentando explicar o comportamento “exchange spring” e a alta remanência dos ímãs nanocristalinos.....	38
2.4.2 Ímãs (Nd-Pr)-Fe-B.....	44
<b>3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Preparação das amostras.....</b>	<b>49</b>
3.1.1 Confeção das amostras em forno de arco voltaico.....	50
3.1.2 Técnica de solidificação e resfriamento rápido ( <i>melt – spinning</i> ).....	53
3.1.3 Tratamento térmico em forno resistivo.....	55
<b>3.2 Caracterização Magnética.....</b>	<b>57</b>
3.2.1 Magnetometria a temperatura ambiente.....	57
3.2.2 Magnetometria a baixas temperaturas.....	59
<b>3.3 Caracterização Estrutural.....</b>	<b>61</b>
3.3.1 Difração de raios X.....	61
3.3.2 Espectroscopia Mössbauer.....	63
3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	65

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>4.1 Caracterização Magnética.....</b>	<b>68</b>
4.1.1 Magnetometria à temperatura ambiente.....	68
4.1.2 Magnetometria em baixas temperaturas.....	73
4.1.3 Determinação da magnetização de saturação.....	75
<b>4.2 Caracterização Estrutural.....</b>	<b>78</b>
4.2.1 Difração de raios X.....	78
4.2.2 Espectroscopia Mössbauer.....	81
4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão.....	84
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>90</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>93</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Temperaturas de fusão dos componentes das ligas estudada [58].....	51
Tabela 4.1 – Valores de campo coercivo obtidos a partir das medidas realizadas no eletroímã.....	70
Tabela 4.2 – Campos coercivos.....	71
Tabela 4.3 – Efeitos nas propriedades magnéticas da substituição de Fe por outros elementos na liga $Nd_{10}Fe_{82-x}M_xB_2C_6$ [49].....	72
Tabela 4.4 – Magnetização de saturação.....	76
Tabela 4.5 – Propriedades magnéticas para fitas não-tratadas.....	76
Tabela 4.6 – Propriedades magnéticas [23].....	77
Tabela 4.7 – Propriedades magnéticas das ligas magneticamente otimizadas [57].....	77
Tabela 4.8 – Propriedades magnéticas de algumas ligas $Nd_9Fe_{73}B_{12.6}C_{1.4}Ti_3M_1$ [22].....	78
Tabela 4.9 – Campos hiperfinos (T) para $\alpha$ -Fe.....	83
Tabela 4.10 – Campos hiperfinos (T) para $Pr_2Fe_{14}B$ .....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 : Célula tetragonal do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (conhecida por fase $\phi$ ) [10].....	15
Figura 2.1 : Mudança gradual na orientação dos momentos magnéticos ao longo da parede de domínio [23].....	20
Figura 2.2 : Curva de histerese característica de um material magnético mole (interna) e curva de histerese característica de um material magnético duro (externa) [25].....	22
Figura 2.3: (a) Magnetização em função do campo magnético e (b) indução magnética em função do campo magnético [26].....	25
Figura 2.4 : Quadrante de desmagnetização de um ímã permanente típico [27].....	26
Figura 2.5 : Primeiro e segundo quadrantes de desmagnetização de um ímã permanente típico com a orientação específica dos domínios magnéticos em cada momento do ciclo de histerese [27].....	27
Figura 2.6 : Comparação entre os valores teoricamente esperados e os valores experimentais de $H_c$ para ímãs comerciais e de laboratório [10].....	28
Figura 2.7 : Campo coercivo na curva de histerese de um ímã [27].....	28
Figura 2.8 : Variação do produto energético BH como função do campo desmagnetizante [26].....	29
Figura 2.9 : Perfil da energia de anisotropia efetiva [29].....	33
Figura 2.10 : Perfil da energia de anisotropia efetiva com campo magnético aplicado [29].....	34
Figura 2.11 : Curva de histerese típica de uma liga $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ monofásica (a) curva experimental (b) previsão de Stoner-Wohlfarth [30].....	36
Figure 2.12 : Representação esquemática do arranjo dos momentos com o aumento do valor do campo desmagnetizante em um material com duas fases magnéticas, k e m, acopladas via interação de troca [13].....	40
Figure 2.13 : Curvas de desmagnetização típicas de: (a) e (b) materiais magnéticos nanocristalinos do tipo “exchange spring” com diferentes espessuras da fase magneticamente mole m; (c) material convencional formado por uma única fase; e (d) material formado por uma mistura de fases dura e mole não acoplado via interação de troca [13].....	43
Figura 3.1 : (a) Desenho esquemático do forno de arco voltaico. (b) Detalhe da base de cobre onde são depositados os elementos puros e a pastilha de titânio.....	50
Figura 3.2 : Esquema do forno de arco – voltaico utilizado para a produção de pastilhas da liga.....	51

Figura 3.3 : (a) Aparato experimental do forno de arco voltaico (campânula e fonte de corrente); (b) detalhe da campânula de confecção das amostras.....	52
Figura 3.4. <i>Melt – Spinner II (MSII)</i> utilizado para a confecção das fitas magnéticas, via solidificação e resfriamento rápido (LMM – IFUSP).....	54
Figura 3.5 : Cadinhos utilizados no equipamento MSII.....	54
Figura 3.6 : Diagrama esquemático da roda utilizada no processo de <i>melt- spinning</i> (LMM – IFUSP).....	55
Figura 3.7 : Forno resistivo com sistema de vácuo acoplado (LMM – IFUSP).....	56
Figura 3.8 : Esquema do VSM utilizado para a aquisição dos dados das curvas de histerese (LMM – IFUSP).....	58
Figura 3.9 : MAV utilizado para a confecção das curvas de histerese (LMM – IFUSP)..	59
Figura 3.10 : Esquema ilustrativo do magnetômetro de amostra vibrante e da bobina supercondutora.....	60
Figura 3.11 : Bobina supercondutora (LMM – IFUSP).....	61
Figura 3.12 : Difratoograma de raios X para a fita sem tratamento térmico, obtida via “melt spinning” da liga nanocristalina $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6+\text{TiC}$ [56].....	63
Figura 3.13 : Esquema simplificado do espectrômetro Mössbauer do LMM.....	64
Figura 3.14 : Espectro Mössbauer da amostra $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6+\text{TiC}$ , produzido no LMM – USP.....	65
Figura 3.15 : Microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 Spirit 120 kV, com resolução de 0,2 nm da Dimat - INMETRO.....	66
Figura 3.16 : Micrografia TEM para uma amostra $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6+3\%\text{TiC}+\text{Cr}_1$ , com acoplamento magnético.....	67
Figura 4.1 : (a) Pr-Cr0% e (b) Pr-Cr0,25% .....	68
Figura 4.2 : (a) Pr-Cr0,5% e (b) Pr-Cr0,75% .....	69
Figura 4.3 : Pr-Cr1% (a) acoplada e (b) não acoplada.....	69
Figura 4.4 : Nd-Cr0% (a) acoplada e (b) não acoplada.....	69
Figura 4.5 : Nd-Cr0,5% (a) acoplada e (b) não acoplada.....	70
Figura 4.6 : Curvas de histerese das amostras Pr – Cr0% e Pr – Cr1% obtida com a bobina supercondutora, a 300K.....	71
Figura 4.7 : Curva $H_c$ versus temperatura de tratamento térmico.....	73

Figura 4.8 : Curva $H_c$ versus temperatura da amostra Pr – Cr 1% a (a) 300K e (b) a 4,2K.....	74
Figura 4.9 : Dependência do campo coercivo $H_c$ em função da temperatura da amostra..	74
Figura 4.10 : Ajuste de função polinomial aos dados experimentais ( $M_s(1/H)$ ) para obtenção dos valores de magnetização de saturação para o composto Pr-0%Cr a 300K. Neste caso, o ajuste forneceu o valor $M_s = (163 \pm 3)$ emu/g.....	76
Figura 4.11 : (Acima) difratograma da amostra Pr-0%Cr com análise Rietveld; (abaixo) difratograma da amostra Pr-1%Cr.....	80
Figura 4.12 : Espectro mössbauer da amostra Pr-0%Cr [56].....	81
Figura 4.13 : Espectro mössbauer da amostra Pr-1%Cr.....	82
Figura 4.14 : Micrografia TEM para uma amostra de Pr – 1%Cr.....	84
Figura 4.15 : Imagem da região 1 da amostra de Pr – 1%Cr, com grãos de $\alpha$ -Fe da ordem de 100 nm.....	85
Figura 4.16 : Histograma dos tamanhos de grão obtido via TEM para a amostra de Pr – 1%Cr.....	86
Figura 4.17 : Variação do campo coercivo com o diâmetro médio $D$ das partículas [23].	87
Figura 4.18 : Variação do campo coercivo com o diâmetro médio $D$ das partículas de alguns materiais magnéticos conhecidos [23].....	88
Figura 4.19 : (a) Estrutura esquemática do nanocomposto magnético à base de fase $\varphi$ com $Fe_3B$ . (b) Representação esquemática das direções de magnetização dos grãos da fase $\varphi$ [57].....	89

## RESUMO

Adições de Ti-C e Cr refinam o grão em nanocompósitos de Nd-Fe-B, aumentando substancialmente o valor de seu campo coercivo Hc. Isto motivou a investigação do efeito da adição de Ti-C e Cr em nanocompósitos de Pr-Fe-B e em outros nanocompósitos à base de Nd-Fe-B. Fitas metálicas das composições  $(Pr_{9,5}Fe_{84,5}B_6)_{0,97-x}(TiC)_{0,03}Cr_x$  ( $x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01$ ) e  $(Nd_{9,5}Fe_{84,5}B_6)_{0,97-x}(TiC)_{0,03}Cr_x$  ( $x = 0,005; 0,01$ ) foram produzidas por resfriamento rápido. Medidas de magnetização em campos magnéticos de até 90 kOe mostraram que os materiais contendo Cr possuem Hc substancialmente maior do que os demais sem. Para um nanocompósito de Pr com 1% Cr, o campo coercivo obtido foi Hc = 12,5 kOe, enquanto que para um nanocompósito de Pr com 0% Cr obtivemos um Hc = 5,1 kOe. O produto energético máximo da amostra com 1% Cr foi de, aproximadamente, 13,6 MGOe, valor este limitado pela remanência. Uma análise do difratograma de raios X mostrou que as fitas à base de Pr-Fe-B com 1%Cr consistem basicamente de uma fase  $Pr_2Fe_{14}B$  dura e uma fase  $\alpha$ -Fe mole. Uma espectroscopia Mössbauer foi realizada em 300 K e mostrou uma redução dos campos hiperfinos devido à adição do Cr. Também foi realizada uma microscopia eletrônica de transmissão na amostra Pr-Fe-B com 1% Cr e os resultados mostraram que o nanocompósito possui um tamanho de grão maior do que o material sem Cr, sendo que a microestrutura majoritária são de grãos constituídos de  $\alpha$ -Fe, de tamanho médio de 100 nm, imersos numa matriz de  $Pr_2Fe_{14}B$ .

**Palavras-chave:** nanocompósito, (Pr,Nd)-Fe-B, coercividade, tamanho de grão, espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, propriedades magnéticas, adição de Ti-C, adição de Cr.

## ABSTRACT

The addition of both Ti and Cr-C refine the grains in nanocomposites of Nd-Fe-B, increasing substantially the coercive field  $H_c$ . This motivated our investigation of the effect of the addition of Ti-C and Cr to nanocomposites of Pr-Fe-B and Nd-Fe-B. Ribbons compositions  $(Pr_{9,5}Fe_{84,5}B_6)_{0,97-x}(TiC)_{0,03}Cr_x$  ( $x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01$ ) and  $(Nd_{9,5}Fe_{84,5}B_6)_{0,97-x}(TiC)_{0,03}Cr_x$  ( $x = 0,005; 0,01$ ) were produced by melt-spinning. Magnetization measures in fields up to 90 kOe showed that materials containing Cr have substantially higher  $H_c$  than the other materials without Cr. For a Pr nanocomposites with 1% Cr, the coercive field  $H_c$  was 12.5 kOe, while for a Pr nanocomposites with 0% Cr,  $H_c = 5.1$  kOe. For the sample with 1% Cr, the maximum energy product was approximately 13.6 MGOe, a value limited by the remanence. The X-ray diffractogram analysis showed that the ribbons based on Pr-Fe-B with 1% Cr consist basically of a  $Pr_2Fe_{14}B$  hard phase and an  $\alpha$ -Fe soft phase. Mössbauer spectroscopy was performed at 300 K and showed a reduction of the hyperfine field due to the addition of Cr. Transmission electronic microscopy of the Pr-Fe-B sample with 1% Cr showed that the nanocomposites have a grain size larger than the material without Cr, the microstructure consisting of  $\alpha$ -Fe grains, with an average size of 100 nm, in a matrix of  $Pr_2Fe_{14}B$ .

**Keywords:** nanocomposites, (Pr,Nd)-Fe-B, grain size, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electronic microscopy, magnetic properties, Ti-C addition, Cr addition.

## 1 INTRODUÇÃO

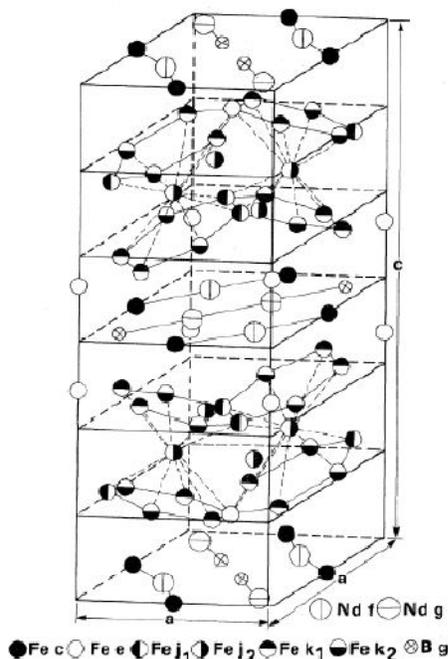
Os dois maiores avanços conceituais ocorridos para o desenvolvimento dos materiais adequados à produção de ímãs permanentes foram a introdução da idéia de monodomínio (ref. [1], [2]) e o modelo de Stoner e Wohlfarth ([3] e [4]) na década de 40.

No final dos anos 50, pesquisadores interessados no desenvolvimento de materiais adequados à produção de ímãs permanentes já haviam entendido que para se produzir um ímã permanente de alta performance era necessário encontrar ou produzir um material que: (i) pudesse ser simultaneamente rico em ferro ou outro metal de transição magnético (para ter alta remanência  $M_r$  e alta temperatura de Curie  $T_c$ ) e estruturalmente uniaxial (para ter forte anisotropia uniaxial e conseqüentemente alto campo coercivo  $H_c$ ) e (ii) pudesse ser transformado em partículas monodomínio. Em 1967, Strnat e colaboradores [5] desenvolveram um material a base de  $\text{SmCo}_5$  que reúne estas características, a partir do qual o primeiro ímã permanente de alta performance foi preparado e graças ao qual, por exemplo, o advento do “walkman” foi possível. Este material, obtido a partir de monocristais em forma de pó alinhados, apresenta a anisotropia magnetocristalina mais alta de todos os materiais magnéticos conhecidos ( $H_A$  em torno de 300 kOe) [6]. Este valor de campo de anisotropia dá a esse material altos valores de campo coercivo ( $H_c = 20 - 40$  kOe) e de produto energético máximo ( $(BH)_{\max} = 25$  MGOe), valores estes extremamente adequados para a fabricação de ímãs permanentes.

No entanto, para uma aplicação em maior escala, como por exemplo na indústria automotiva, continuava necessário o desenvolvimento de um material alternativo, já que o Sm é um elemento pouco abundante da família das terras-raras e o Co é um metal de transição considerado estratégico, de alto custo e disponibilidade baixa e incerta. Assim, inúmeras pesquisas se desenvolveram na tentativa de utilizar compostos a base de ferro no lugar dos

compostos a base de cobalto, bem como procurar utilizar terras-raras mais abundantes. Contudo, os compostos obtidos a base de ferro não se mostraram promissores para serem utilizados como ímãs permanentes. Segundo Sagawa e colaboradores [7] e Buschow [8], a combinação destes metais de transição com as terras-raras dão origem a poucos compostos intermetálicos estáveis, que apresentam anisotropia planar e baixa temperatura de Curie  $T_c$ .

Em 1983, a fase ternária  $Nd_2Fe_{14}B$  foi anunciada no Japão [7] e nos Estados Unidos [9]. A fase  $Nd_2Fe_{14}B$  é tetragonal e é magneticamente uniaxial ao longo do eixo  $c$ , conforme mostrado na figura 1.1.



**Figura 1.1 : Célula tetragonal do composto  $Nd_2Fe_{14}B$  (conhecida por fase  $\phi$ ) [10]**

A fase  $Nd_2Fe_{14}B$  também apresenta uma magnetização de saturação em torno de 16 kG (devido ao alto teor de ferro) o que permite estimar-se um valor de 64 MGOe para o  $(BH)_{max}$ .

A alta coercividade dos ímãs permanentes a base de NdFeB resulta, de um lado, da alta anisotropia da fase  $Nd_2Fe_{14}B$  que é magneticamente dura e por outro lado, da obtenção,

durante o processo de preparação, de microestruturas adequadas que impedem a inversão da magnetização. Sinterização, “melt-spinning” (solidificação rápida) e “mechanical alloying” (elaboração mecânica de ligas) são algumas das técnicas que têm sido usadas para produzir ímãs a base de NdFeB. Em todos os casos, a microestrutura é composta de grãos individuais da fase magnética dura e fases intergranulares e precipitados que, em geral, são não-magnéticos. Todavia, estas microestruturas são diferentes com respeito ao tamanho e ao formato dos grãos, imperfeições nos grãos, composição e propriedades das fases intergranulares. Tamanhos típicos de grãos são: 3 a 10  $\mu\text{m}$  para ímãs sinterizados, 100 nm a 1  $\mu\text{m}$  para ímãs “melt-spun”, 300 nm a 1  $\mu\text{m}$  para ímãs “mechanically alloyed” e de 30 a 200 nm para ímãs nanocristalinos [11].

Além de se buscar técnicas de obtenção diferentes e tratamentos térmicos adequados que possam conduzir a microestruturas ideais, a escolha de uma composição de liga adequada é fundamental. A adição ou substituição de vários elementos aos ímãs a base de NdFeB tem também melhorado as suas características através da mudança das propriedades magnéticas intrínsecas da fase principal ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) e da microestrutura. Por exemplo: a substituição de Fe por Co aumenta a temperatura de Curie  $T_c$ ; a substituição de Nd por Pr ou Dy modifica as propriedades magnéticas intrínsecas da fase principal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  aumentando o campo de anisotropia  $H_A$  e conseqüentemente o campo coercivo  $H_c$ ; a adição de Ga, Al ou Cu aumenta a viscosidade da fase intergranular não-magnética (durante o processo de sinterização na presença de fase líquida) que auxilia o desacoplamento magnético dos grãos [8].

Apesar de suas propriedades magnéticas interessantes e de seu baixo custo comparado aos ímãs de  $\text{SmCo}_5$ , os ímãs a base de NdFeB possuem baixa resistência à corrosão e assim quando em condições de elevada umidade e temperatura a fase intergranular rica em Nd transforma-se em óxido de Nd ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ). Uma solução para este problema é a diminuição da concentração de Nd na liga, diminuindo assim a quantidade de fase intergranular [11].

No final dos anos 80, um dos mais excitantes acontecimentos na área de materiais para ímãs permanentes foi a descoberta dos ímãs nanocristalinos [12], conhecidos na literatura como “exchange-spring magnets” ou “exchange coupled magnets”. Estes ímãs possuem uma nanoestrutura onde, no caso mais simples, duas fases estão em contato via interação de troca: uma fase dura que possui alta anisotropia, geralmente proveniente do campo cristalino de uma terra-rara, e uma fase mole que possui alta permeabilidade e é caracterizada por um alto momento de saturação e baixa coercividade. A interação de troca permite que a resistência à inversão da magnetização da fase dura segure os momentos da fase mole. Assim, o ímã nanocristalino possui as melhores características de cada fase: o alto momento do material permeável e a alta coercividade do material duro.

O tamanho de grão nesses ímãs tem dimensões nanométricas como o próprio nome já sugere [13]. Atualmente, os ímãs nanocristalinos têm sido o assunto de maior interesse na área de ímãs permanentes devido ao fato deles apresentarem uma remanência bem maior do que o valor previsto para um material isotrópico. Esta característica torna esses materiais importantes para aplicações tecnológicas uma vez que o produto energético máximo de um ímã permanente depende diretamente da remanência.

Exemplos típicos de materiais magnéticos nanocristalinos adequados à fabricação de ímãs nanocristalinos são  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\alpha\text{-Fe}$  [14],  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{Fe}_3\text{B}$  ([15] - [16]) e  $\text{SmFeCo}$  [17]. No caso do material  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{Fe}_3\text{B}$ , obtido a partir da liga  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$  via “melt spinning” seguido de um curto tratamento térmico, ele representa o material para ímã permanente com menor quantidade de terras-raras. A magnetização de saturação destes materiais é em torno de 16 kG. A remanência é tipicamente da ordem de 12 kG, que como citado anteriormente é substancialmente maior do que o limite  $M_s/2 = 8$  kG esperado para um sistema de partículas não-interagentes alinhadas isotropicamente. Neste material, a fase dura é o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e a fase mole é o composto  $\text{Fe}_3\text{B}$ . O campo coercivo deste material é da ordem de 3

kOe. Este valor de  $H_c$  pode ser aumentado em até 30% submetendo-se o material a um tratamento não-convencional, como por exemplo o tratamento térmico utilizando correntes elétricas, conhecido por “dc Joule heating” ou “flash annealing” ([18], [19], [20]). Melhorias consideráveis da coercividade foram obtidas por Hirosawa e colaboradores através da substituição química de vários elementos, embora com diminuição nos valores de remanência [21]. Para o ímã nanocristalino obtido via melt spinning a partir da liga  $Nd_3Dy_2Fe_{70,5}Co_5Ga_1B_{18,5}$ , Hirosawa obteve os seguintes valores:  $B_r = 9,8$  kG e  $H_c = 6$  kOe.

Em resumo, estes materiais magnéticos nanocristalinos têm algumas características muito importantes esperadas para um material adequado à obtenção de um ímã permanente: (i) grãos nanocristalinos cujo tamanho é da ordem da largura de uma parede de domínio; (ii) alto teor de ferro que é responsável por altos valores de magnetização de saturação e torna o custo do ímã mais baixo; e (iii) um menor teor de terras-raras que leva a uma melhor resistência dos ímãs à corrosão.

O objetivo do presente trabalho foi produzir e caracterizar magneticamente e estruturalmente um material magnético nanocristalino com propriedades adequadas à produção de um ímã nanocristalino. A motivação partiu de um trabalho não publicado por Ishii e colaboradores [22] onde os mesmos investigaram a influência de vários elementos químicos diferentes nas propriedades magnéticas de ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B com adição de Ti-C, com percentuais atômicos variando entre 6 e 9%, para o Nd, e variando entre 10 e 15% o percentual atômico de B. Em nosso trabalho, queremos verificar os resultados obtidos por Ishii, porém, utilizando-se uma composição um pouco diferente da que ele usou e utilizando-se o Pr como terra-rara.

Neste contexto, fitas metálicas foram produzidas por solidificação rápida a partir das ligas de  $(Pr_{9,5}Fe_{84,5}B_6)_{0,97-x}+(TiC)_{0,03}+Cr_x$  ( $x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01$ ) e  $(Nd_{9,5}Fe_{84,5}B_6)_{0,97-x}+(TiC)_{0,03}+Cr_x$  ( $x = 0,005; 0,01$ ). Foram feitos tratamentos térmicos

convencionais nas ligas de Pr com o intuito de se melhorar suas propriedades magnéticas, uma vez que o material produzido já sai nanocristalino do processo de solidificação rápida. Estes materiais foram estudados através de medidas magnéticas, por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de transmissão.

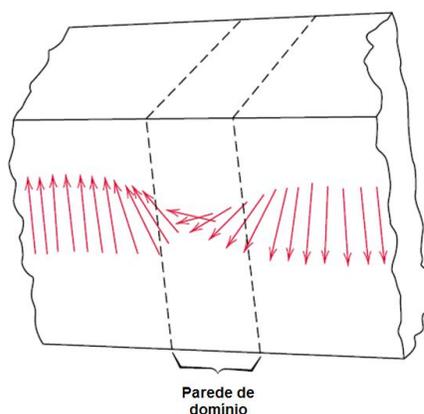
Este trabalho está dividido em cinco partes, a saber: (i) uma revisão de literatura; (ii) uma parte experimental, onde são descritos os métodos utilizados na caracterização do material nanocristalino; (iii) uma seção de resultados e discussões, onde são apresentadas as propriedades magnéticas e estruturais dos materiais estudados; (iv) a conclusões e sugestões para trabalhos futuros; e (v) a bibliografia consultada.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, são apresentados alguns dos conceitos mais importantes relativos ao magnetismo e aos materiais magnéticos. Tópicos sobre magnetização e domínios magnéticos, sobre a classificação dos materiais magnéticos em moles e duros, sobre ímãs permanentes, mais especificamente sobre suas propriedades e o modelo teórico de Stoner-Wohlfarth serão discutidos no transcorrer do texto, além de tópicos sobre ímãs nanocristalinos-“exchange spring magnets” e ímãs de terra-rara, como os de (Nd,Pr)-Fe-B.

### 2.1 Magnetização e os domínios magnéticos

Qualquer material ferro ou ferrimagnético que se encontre a uma temperatura abaixo da temperatura de transição ferro ou ferri – paramagnética, temperatura esta denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ), é composto por pequenas regiões onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos magnéticos na mesma direção. Esta região é conhecida por domínio magnético. Os domínios adjacentes estão separados por contornos ou paredes de domínio, através dos quais a direção da magnetização varia gradualmente, como mostrado na figura 2.1.



**Figura 2.1 : Mudança gradual na orientação dos momentos magnéticos ao longo da parede de domínio [23].**

Os domínios possuem dimensões, dependendo do material, microscópicas, e para uma amostra policristalina, cada grão pode consistir em muito mais de um único domínio. Dessa forma, em uma amostra de material magnético com dimensões macroscópicas, existirá um grande número de domínios e cada um poderá ter uma direção de magnetização diferente do outro [23].

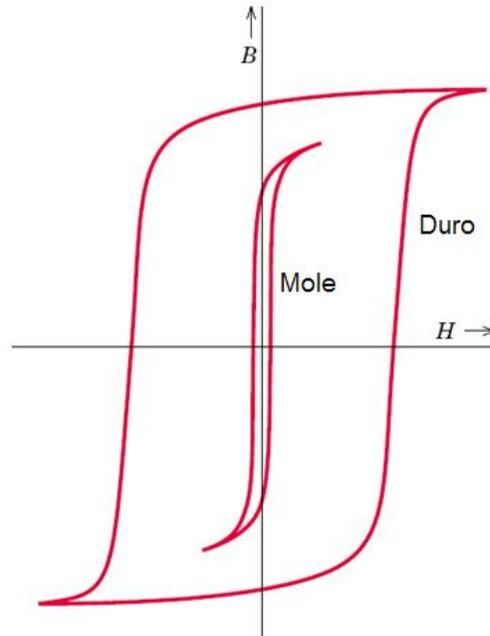
O processo de magnetização de um ferromagneto pela aplicação de um campo magnético inclui o rearranjo e a reorientação dos domínios. Para partículas multidomínio, a reversão da magnetização se dá inicialmente por deslocamento de paredes de domínio e depois por rotação do momento magnético. Para partículas monodomínio maiores (partículas ferromagnéticas constituem monodomínios quando são suficientemente pequenas, menores que o tamanho crítico de algumas dezenas de nanômetros [24]), a reversão da magnetização ocorre através de rotação não-coerente, observando-se o enrolamento (*curling*) em grãos mais alongados [23]. Em partículas monodomínio menores, a reversão ocorre através de um movimento de rotação em forma de leque (*fanning*) [23]. Abaixo de um diâmetro  $D_{coer}$ , os momentos giram de forma coerente (segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth [3]), onde considera-se que os momentos magnéticos atômicos estão rigidamente acoplados.

## 2.2 Materiais magnéticos moles e duros

O tamanho e a forma da curva de histerese para materiais ferro e ferrimagnéticos é de grande importância prática. A área no interior de um ciclo representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização; essa perda de energia é manifestada na forma de calor, que é gerado no interior da amostra magnética e é capaz de aumentar a sua temperatura. Tanto os materiais ferromagnéticos como

os materiais ferrimagnéticos são classificados como moles ou macios e como duros, com base nas características das curvas de histerese [23].

**Materiais magnéticos moles ou macios:** são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternados e onde as perdas de energia devem ser baixas; um exemplo de aplicação consiste nos materiais utilizados nos núcleos de transformadores. Por isso, a área relativa no interior do ciclo de histerese deve ser pequena (fina e estreita), como mostrado na figura 2.2. Um material desse tipo deve possuir alta permeabilidade magnética, baixa coercividade, além de estar sujeito a atingir a saturação magnética com a aplicação de um campo relativamente pequeno, ou seja, pode ser facilmente magnetizado e desmagnetizado e ainda possui baixas perdas de energia por histerese [23].



**Figura 2.2 : Curva de histerese característica de um material magnético mole (interna) e curva de histerese característica de um material magnético duro (externa) [25].**

**Materiais magnéticos duros:** são utilizados em ímãs permanentes, que devem possuir uma alta resistência à desmagnetização. Em termos de comportamento de histerese, um material magnético duro possui remanência, coercividade e magnetização de saturação elevados, bem como uma baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese, fazendo com que a área do interior do ciclo de magnetização – desmagnetização seja grande, conforme mostrado na figura 2.2.

O comportamento de histerese está relacionado à facilidade com a qual as fronteiras do domínio magnético se movem; pelo impedimento do movimento da parede do domínio, a coercividade e a susceptibilidade são modificadas, de modo tal que um grande campo externo  $H$  é necessário para que ocorra a desmagnetização [23].

### 2.3 Ímãs permanentes

Ímãs permanentes são indispensáveis na vida moderna. Eles são componentes de vários dispositivos elétricos e eletrônicos, assim como também são usados em uma larga faixa de aplicações industriais, em equipamentos médicos e em controles de medida e regulação. São essenciais nestes dispositivos por armazenar energia e por colocar esta energia disponível através de um campo magnético estático. As aplicações principais envolvem a conversão de energia mecânica em elétrica (e vice-versa), o uso como fonte de campo magnetizante sobre objetos ferromagneticamente moles e as unidades de disco rígido dos computadores.

Uma vez que os ímãs permanentes são utilizados em uma gama de aplicações muito grande, um esforço considerável tem sido realizado pelos pesquisadores da área na busca por materiais magnéticos adequados à fabricação de ímãs permanentes com as mais variadas características. A escolha de um dado material para uma determinada aplicação depende de vários fatores. Existe um balanço entre as propriedades magnéticas e o custo, de forma que

nem sempre para uma dada aplicação o ímã permanente a ser utilizado será um ímã com propriedades excepcionais, se houver similar mais em conta. De qualquer forma, todos os materiais, adequados à fabricação de ímãs permanentes desenvolvidos no século XX, têm tido um lugar garantido no mercado, com destaque para as ferrites, cujo custo é consideravelmente baixo, e os ímãs de alta performance à base de  $\text{SmCO}_5$  e de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

### 2.3.1 Propriedades dos ímãs permanentes

Um material adequado à fabricação de ímãs permanentes com propriedades excepcionais deve preencher os seguintes requisitos:

- a) alta magnetização de saturação  $M_s$
- b) anisotropia magnetocristalina uniaxial
- c) alta temperatura de Curie  $T_c$
- d) alto campo coercivo  $H_c$
- e) alto produto energético máximo  $(BH)_{\max}$
- f) alta remanência  $M_r$

O progresso dos materiais utilizados na confecção dos ímãs permanentes está diretamente ligado ao entendimento dos fenômenos físicos responsáveis pelas propriedades dos ímãs permanentes. Uma importante distinção deve ser feita entre as propriedades magnéticas intrínsecas e extrínsecas dos ímãs permanentes.

**Propriedades intrínsecas:** são as propriedades da fase (ou fases) magnética principal de um ímã e que são independentes da microestrutura da amostra. Exemplos: a ordem ferro ou ferrimagnética, a magnetização de saturação  $M_s$ , a temperatura de Curie  $T_c$  e a anisotropia magnetocristalina  $K$  [23].

**Propriedades extrínsecas:** são aquelas criticamente dependentes da microestrutura da amostra e da forma dos grãos. Exemplos: magnetização remanente  $M_r$ , o campo coercivo  $H_c$  e o produto energético máximo  $(BH)_{\max}$ .

Existe uma importante ligação entre as propriedades intrínsecas e extrínsecas, como por exemplo: a ordem magnética é responsável pela magnetização remanente, enquanto a anisotropia magnetocristalina origina o campo coercivo.

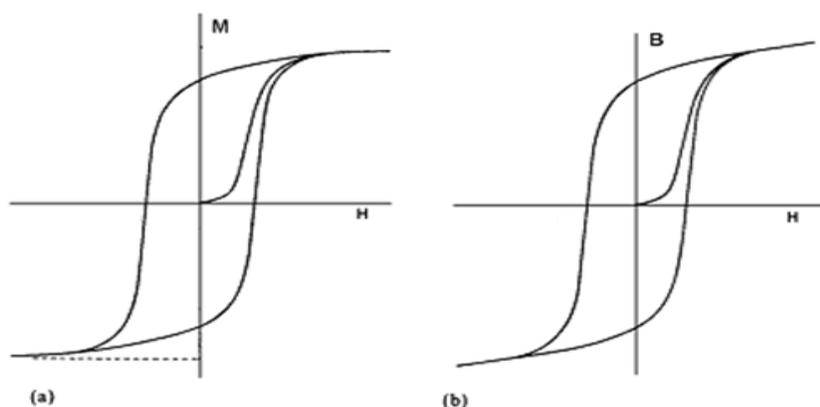
No sistema CGS de medidas, a indução magnética  $B$  dentro de um ímã é a soma vetorial da magnetização  $M$  (multiplicada pelo fator  $4\pi$ ) e o campo magnético interno  $H_{\text{int}}$ :

$$B = H_{\text{int}} + 4\pi M \quad (2.1)$$

Onde o campo interno  $H_{\text{int}}$  é a resultante da soma do campo externo aplicado  $H$  e o campo desmagnetizante  $H_d$  devido à magnetização da amostra [23]. No Sistema Internacional de medidas (SI), a indução magnética é calculada pela equação

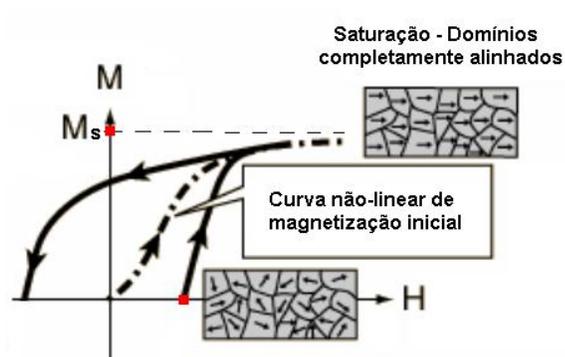
$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.2)$$

Na figura 2.3 estão ilustrados os comportamentos típicos da indução magnética  $B$  e da magnetização  $M$  em função do campo  $H_{\text{int}}$  para um ímã. Estas curvas são conhecidas como curvas de histerese.



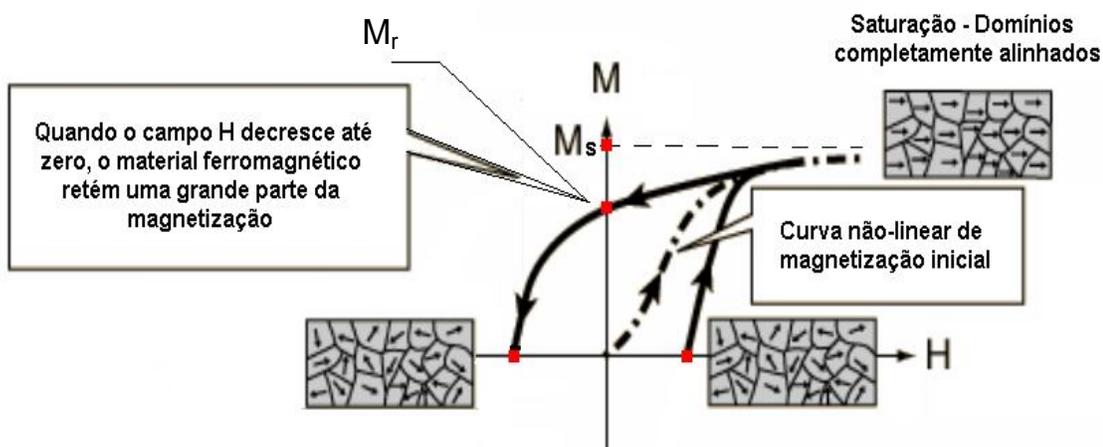
**Figura 2.3:** (a) Magnetização em função do campo magnético e (b) indução magnética em função do campo magnético [26].

**Magnetização de saturação ( $M_s$ ):** Teoricamente, para um determinado valor de campo  $H$ , suficientemente alto, existe um estado onde o valor da magnetização do ímã alcança o valor de saturação  $M_s$ , estado onde todos os momentos magnéticos do mesmo estão alinhados no sentido do campo externo aplicado [23]. Na figura 2.4 é mostrada, junto à curva de magnetização do material um esquema dos domínios completamente alinhados na saturação. As unidades usuais para  $M_s$  são ampère por metro (A/m) no Sistema Internacional, e gauss (G) no CGS.



**Figura 2.4 :** Quadrante de desmagnetização de um ímã permanente típico [27].

**Remanência ou Magnetização remanente ( $M_r$ ):** Se depois de alcançado o estado de saturação do ímã, o campo  $H$  é levado a zero, a magnetização diminuirá até o valor da remanência  $M_r$ , conforme mostrado na figura 2.5. Em outras palavras, é a magnetização remanescente em um material magnético após a remoção do campo magnético externo aplicado.

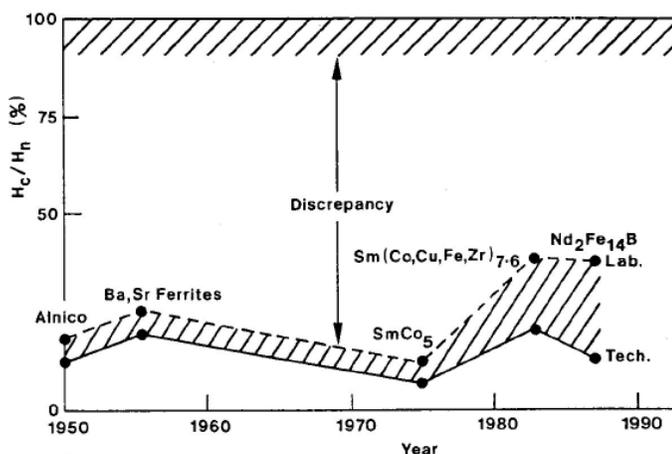


**Figura 2.5 :** Primeiro e segundo quadrantes de desmagnetização de um ímã permanente típico com a orientação específica dos domínios magnéticos em cada momento do ciclo de histerese [27].

As unidades usuais para  $M_r$  são tesla (T) e ampère por metro (A/m), ambas no Sistema Internacional, e gauss (G) no CGS.

**Campo coercivo ( $H_c$ ):** O campo coercivo é uma das figuras de mérito para um ímã permanente. A coercividade caracteriza a capacidade de um material ferromagnético saturado de resistir à desmagnetização. Assim, quanto maior for o campo coercivo do material, mais atraente esse material se torna para a utilização como ímã permanente. O campo coercivo é determinado pela anisotropia magnética e também é uma propriedade extrínseca, ou seja, depende da microestrutura do material e, conseqüentemente, das inúmeras variáveis presentes

no processo de fabricação de um ímã permanente. Stoner e Wohlfarth estudando a inversão da magnetização em monodomínios uniaxiais mostraram que o máximo valor que o campo coercivo  $H_c$  pode alcançar é numericamente igual ao valor do campo de anisotropia  $H_A$  [3] e o que se observa é que em todas as famílias de ímãs permanentes até hoje estudadas, a coercividade é sempre muito menor do que  $H_A$ , como pode ser observado na figura 2.6 [10].



**Figura 2.6 : Comparação entre os valores teoricamente esperados e os valores experimentais de  $H_c$  para ímãs comerciais e de laboratório [10].**

Na curva de histerese, o valor do campo coercivo pode ser encontrado no eixo  $H$  quando a magnetização do material é nula, ou seja, no exato local em que o ciclo de histerese intercepta o eixo do campo magnético aplicado, conforme mostrado na figura 2.7. Alguns autores [28] definem  $H_c$  como sendo o valor onde  $\frac{dM}{dH}$  é máximo.

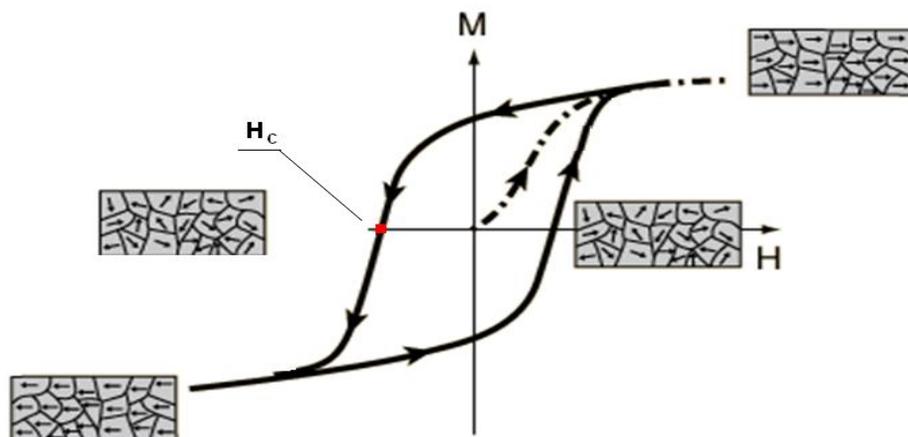
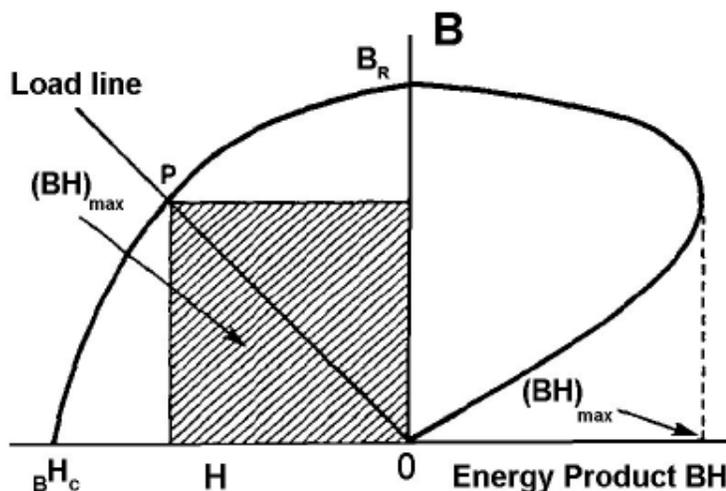


Figura 2.7 : Campo coercivo na curva de histerese de um ímã [27].

**Produto Energético Máximo  $((BH)_{\max})$ :** É a mais importante figura de mérito para um ímã permanente. É definido como o retângulo de maior área inscrito no segundo quadrante da curva de histerese, representada no gráfico B versus H. Na figura 2.8, apresentamos a variação do produto energético BH como função do campo desmagnetizante. O produto energético máximo (também denominado apenas produto energético) é inversamente proporcional ao volume do material magnético necessário para produzir um determinado campo magnético em uma certa região do espaço [23], conforme mostrado na equação 3.

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (2.3)$$

Assim, quanto maior o  $(BH)_{\max}$  de um material magnético, menor o dispositivo a ser produzido, pois menor será o ímã permanente a ser utilizado no mesmo.



**Figura 2.8 : Variação do produto energético BH como função do campo desmagnetizante [26].**

As unidades usuais para o produto energético máximo são o megagauss – oersted (MGOe) no sistema CGS e quilojoules por metro cúbico ( $\text{kJ/m}^3$ ) no SI.

Podemos estimar  $(BH)_{\text{max}}$  para um ímã permanente onde, no segundo quadrante da curva de histerese, a magnetização é constante e igual à magnetização de saturação  $M_s$ . Sendo  $B = H + 4\pi M$ , se  $M = M_s = \text{constante}$ , então o gráfico B versus H é uma linha reta que corta o eixo B em  $B_r = 4\pi M_s$ . Assim, o produto energético máximo vale

$$(BH)_{\text{max}} = \frac{(4\pi M_s)^2}{4} \quad (2.4)$$

Na verdade, faz-se necessário dizer que o produto energético é uma propriedade extrínseca, ou seja, além de depender da indução de saturação, ele também depende da microestrutura da amostra. Ele depende da densidade de empacotamento dos grãos e do fator de alinhamento dos mesmos. Esta dependência pode ser expressa da seguinte forma:

$$(BH)_{\max} = \frac{(4\pi M_s)^2 A^2 P^2}{4} \quad (2.5)$$

onde:

- $M_s$  – magnetização de saturação
- A – fator de alinhamento
- P – fator de empacotamento

**Anisotropia magnética:** é basicamente a preferência que um material magnético apresenta de se magnetizar numa determinada direção. Existem diversas contribuições à anisotropia magnética, como a anisotropia magnetocristalina, a anisotropia de forma e a anisotropia magnetoelástica [29].

*Anisotropia magnetocristalina:* é a única de origem intrínseca e pode ser explicada pela interação do momento angular orbital com os campos elétricos dos íons do cristal. A nuvem eletrônica do íon tende a se alinhar com os eixos de simetria do cristal. Os spins dos elétrons não são afetados pelos campos elétricos cristalinos, mas como os spins dos íons magnéticos estão acoplados às nuvens orbitais dos elétrons através do acoplamento spin-órbita, a simetria da rede cristalina acaba afetando o íon magnético.

As orientações das órbitas estão fortemente ligadas aos eixos cristalinos. Quando um campo externo tenta reorientar o spin de um elétron, a órbita do elétron também tende a ser reorientada, mas como a órbita está fortemente acoplada à rede cristalina dificulta a reorientação do spin. A energia necessária para reorientar o sistema de spins para fora de uma direção fácil (chamada de energia de anisotropia) é justamente a energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita. No caso de uma anisotropia magnetocristalina uniaxial, a energia de anisotropia pode ser escrita como:

$$E_K = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \quad (2.6)$$

onde  $K_1$  é a constante de anisotropia uniaxial de primeira ordem,  $V$  é o volume,  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização e  $X \sin^4 \theta$  são os termos de até quarta ordem, normalmente desconsiderados.

*Anisotropia de forma:* se os grãos têm formato esférico, um mesmo campo aplicado em qualquer direção irá produzir o mesmo efeito de magnetização. Porém se os grãos não são esféricos, será mais fácil magnetizá-lo ao longo de seu eixo maior do que ao longo de seu eixo menor. A razão disso é a existência do campo desmagnetizante, que é mais intenso ao longo do eixo menor do que ao longo do eixo maior. Vemos, portanto, que a própria forma dos grãos da amostra magnética pode ser uma fonte de anisotropia.

A energia relacionada com o campo desmagnetizante é também conhecida como anisotropia de forma, desde que esta energia dependa da direção da magnetização com relação aos eixos da amostra. Quando a magnetização está ao longo do eixo maior da amostra, a energia é minimizada, pois nesta direção o campo desmagnetizante é mais fraco; quando a magnetização está ao longo do eixo mais curto, a energia é máxima, pois o campo desmagnetizante é mais intenso.

*Anisotropia uniaxial efetiva:* No caso de partículas monodomínio, a anisotropia magnética é particularmente importante pois os processos de reversão de magnetização dependem diretamente desta propriedade. Nesses sistemas geralmente é possível considerar que as partículas monodomínio possuem uma densidade de energia de anisotropia efetiva

uniaxial, representada pela constante  $K$ , onde estão incluídos os efeitos da anisotropia magnetocristalina, da anisotropia de forma e da anisotropia de tensão:

$$E = \kappa V \text{sen}^2 \theta \quad (2.7)$$

onde  $V$  é o volume da partícula e  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização.

A Figura 2.9 mostra o perfil da energia de anisotropia uniaxial efetiva quando não há campo magnético aplicado. Existem duas posições de equilíbrio:  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ , sendo que a altura da barreira de energia que separa essas duas posições é  $KV$ . Para que a partícula passe de uma posição de equilíbrio a outra, a energia térmica deve ser maior que essa barreira de energia:  $k_B T > KV$ . Se  $k_B T \ll KV$  a partícula permanece em algum dos estados de equilíbrio.

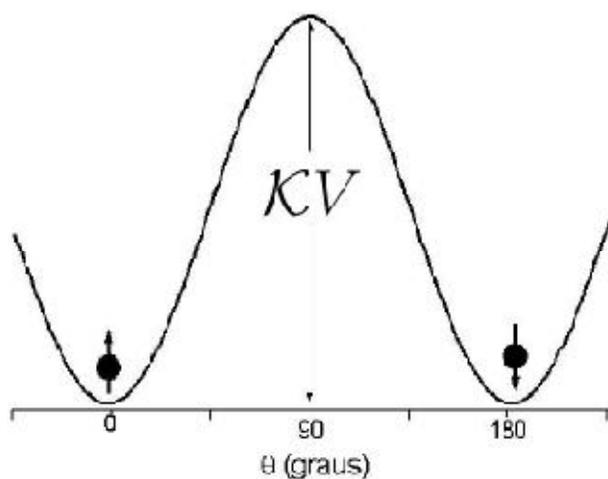


Figura 2.9 : Perfil da energia de anisotropia efetiva [29].

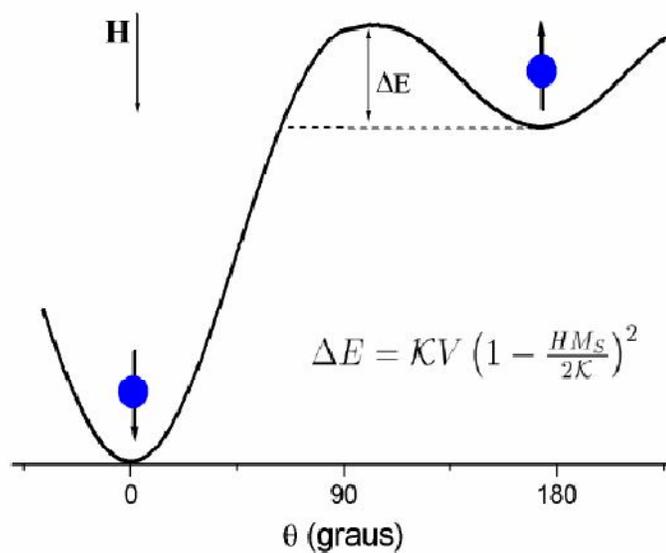
Quando um campo magnético é aplicado, a energia da partícula é dada por:

$$E = \kappa V \sin^2 \theta - M_s H \cos \theta \quad (2.8)$$

e, desta maneira, a orientação dos momentos magnéticos na direção do campo aplicado é favorecida e a barreira de reversão é dada pela diferença entre os mínimos de energia

$$\Delta E = \kappa V \left( 1 - \frac{H M_s}{2\kappa} \right)^2 \quad (2.9)$$

conforme apresentado na figura 2.10.



**Figura 2.10** : Perfil da energia de anisotropia efetiva com campo magnético aplicado [29].

### 2.3.2 Modelo de Stoner – Wohlfarth (SW)

Uma das primeiras contribuições importantes para o entendimento da coercividade foi feita no trabalho clássico de Stoner e Wohlfarth (1948). Estes autores consideram que para monodomínios uniaxiais não-interagentes a inversão ocorre uniformemente, ou seja, os spins

de todos os átomos em um monodomínio permanecem paralelos entre si durante a rotação. Este modo de inversão é conhecido como rotação coerente, rotação homogênea, rotação em uníssono ou modo de Stoner – Wohlfarth. Ele também é classificado como um processo uniforme e coletivo, ou seja, um processo em que todos os momentos do sistema participam do processo.

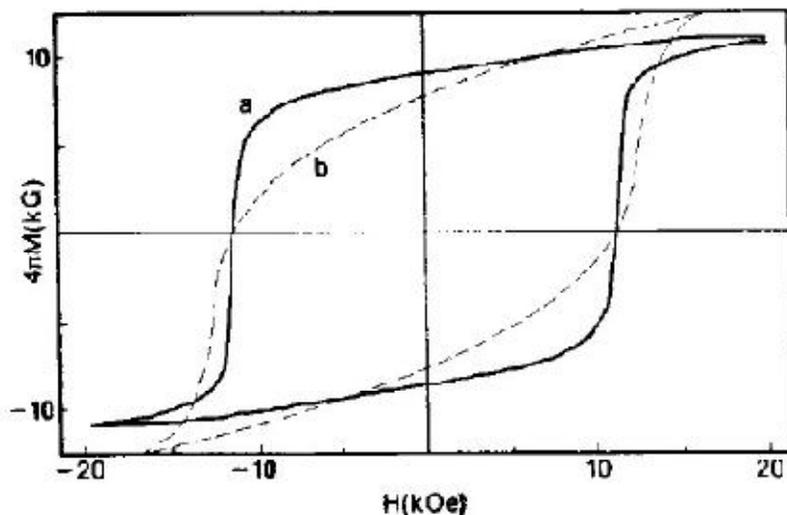
O problema tratado por Stoner e Wohlfarth consistiu em determinar a direção ou direções de equilíbrio da magnetização de monodomínios em função da intensidade do campo magnético aplicado e o eixo de fácil magnetização do monodomínio. Os cálculos de Stoner e Wohlfarth têm um importante papel na teoria de ímãs permanentes, apesar de a maior parte dos ímãs não serem constituídos por monodomínios.

Este estudo realizado por Stoner e Wohlfarth revelou a estreita ligação existente entre coercividade e anisotropia. Contudo, nos sistemas reais, a coercividade é sempre menor do que  $H_A$  e explicar essa diferença é um dos problemas tratados por Kronmüller e Givord [28]. Todavia, é preciso enfatizar que, em qualquer sistema o campo de anisotropia é o limite máximo para a coercividade, e a anisotropia magnética é o pré-requisito essencial para que a coercividade ocorra. Na verdade, a inversão da magnetização nos sistemas reais não ocorre via rotação coerente, mas sim via processos não-uniformes devido aos quais o campo coercivo é sempre bem inferior ao campo de anisotropia.

#### **2.4 Ímãs nanocristalinos – “Exchange spring magnets”**

McCallum e colaboradores [12], adicionando pequenas quantidades de silício ou alumínio em uma liga NdFeB, relataram um significativo aumento da remanência, a despeito da estrutura isotrópica da liga confeccionada via “melt spinning” (usando taxa de resfriamento

da ordem de  $10^6$  K/s). Eles observaram valores de remanência de 9 - 10 kG (11% a 20% maiores que o valor esperado para a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), como mostra a figura 2.11 [30].



**Figura 2.11** : Curva de histerese típica de uma liga  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  monofásica (a) curva experimental (b) previsão de Stoner-Wohlfarth [30].

Para um material isotrópico constituído de partículas monodomínio uniaxiais não-interagentes, o modelo de Stoner-Wohlfarth [3] prevê uma remanência de  $0,5M_s$ , que no caso da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  vale 8 kG. McCallum atribuiu este aumento significativo na remanência a um refinamento do tamanho de grão da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (em torno de 20 nm) o que permitiria o surgimento de uma significativa interação de troca (interação de “exchange”) entre os grãos [12]. Esta interação surge de um complexo acoplamento mecânico-quântico dos spins eletrônicos: a energia magnética dos spins é menor se os momentos magnéticos são paralelos. O alcance desta interação é, segundo as estimativas, de 4 nm para a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [31,32]. No ímã nanocristalino, o acoplamento magnético via interações de troca, faz com que a magnetização dos cristais, que estão inicialmente desalinhados, desviem de seu eixo fácil com a aplicação do campo magnético, aumentando-se assim a magnetização total na direção do campo. Com isso há uma redução correspondente na coercividade, visto que as interações de troca também reduzem a resistência à formação dos domínios de magnetização inversa.

Apesar disto, McCallum e colaboradores relataram valores de  $(BH)_{\max}$  em torno de 20 MGOe, ao invés do máximo de 14 MGOe apresentado para um material microcristalino [12].

Em 1988, Coehoorn e colaboradores utilizaram a técnica de “melt spinning” para obter fitas metálicas a partir de ligas de composição inicial  $Nd_4Fe_7B_{18}$  [15]. As fitas foram posteriormente tratadas termicamente a  $670^\circ C$ , por 30 minutos. Medidas de espectroscopia Mössbauer deste material revelaram que o material nanocristalino obtido após o tratamento térmico tratava-se de uma mistura de fases na seguinte proporção (em número de átomos de ferro): 73% at. de  $Fe_3B$ , 12% at. de  $\alpha$ -Fe e 15% at. de  $Nd_2Fe_{14}B$ . Este material nanocristalino isotrópico apresentava magnetização de saturação de 16 kG, remanência igual a 12 kG e campo coercivo de 3 kOe. Segundo Coehoorn e colaboradores, o valor do campo coercivo está relacionado à presença da fase  $Nd_2Fe_{14}B$ . Eckert e colaboradores [33] confirmaram este fato, observando que o campo coercivo decresce linearmente com a temperatura até anular-se a  $T = 585$  K, temperatura de Curie da fase  $Nd_2Fe_{14}B$ . Coehoorn e colaboradores concluíram, que apesar do baixo valor de campo coercivo, este material era adequado à produção de ímãs nanocristalinos uma vez que apresentava alta razão entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação ( $M_r/M_s = 0,75$ ), gerando um  $(BH)_{\max}$  em torno de 12 MGOe.

Davies e colaboradores [34] e Hadjipanayis e colaboradores [35] encontraram as mesmas propriedades estudando um sistema Nd-Fe-B onde as fases magnéticas acopladas via interação de troca são  $Nd_2Fe_{14}B$  e  $\alpha$ -Fe. Street e colaboradores encontraram propriedades semelhantes em ligas de Sm-Co obtidas via “mechanical alloying” [17].

Paralelamente, alguns autores ([13], [36]) trataram teoricamente o problema do acoplamento magnético entre um material magneticamente duro e um outro de alta permeabilidade, na tentativa de explicar as propriedades interessantes apresentadas pelos sistemas acima mencionados. Um material magneticamente duro possui uma alta anisotropia, geralmente proveniente do campo cristalino de um lantanídeo. O material de alta

permeabilidade é frequentemente caracterizado por um alto momento de saturação e baixa coercividade. A interação de troca permitiria que a resistência à inversão da magnetização do material duro “segure” os momentos do material permeável. Se o ímã possuir uma microestrutura onde, no caso mais simples, as duas fases estão em contato via interação de troca, então seria possível produzir um ímã com as melhores características de cada componente: o alto momento do material permeável e a alta coercividade do material duro. Esses ímãs foram denominados “exchange-spring magnets” por Kneller e Hawig [13].

Apesar dos materiais nanocristalinos apresentarem menor campo coercivo que outros materiais magnéticos adequados para a fabricação de ímãs permanentes, eles são interessantes devido à possibilidade de sua utilização na fabricação de ímãs aglomerados. Isto porque os ímãs nanocristalinos apresentam baixa concentração de terras-raras, o que significa boa resistência à corrosão e necessitam de baixos campos para serem saturados. Atualmente, os ímãs aglomerados constituem o segmento de crescimento mais rápido do mercado de ímãs permanentes. Estes ímãs são produzidos a partir do encapsulamento de pó magnético em uma resina ou polímero, o que permite compactar ou moldar o material nos mais variados formatos. Eles possuem propriedades mecânicas infinitamente superiores à dos ímãs sinterizados e peças de alta precisão podem ser facilmente produzidas a partir dos mesmos.

#### 2.4.1 Tentando explicar o comportamento “exchange spring” e a alta remanência dos ímãs nanocristalinos

Kneller e Hawig descreveram um mecanismo de coercividade bastante incomum aplicável a um material magnético nanocristalino com duas fases [13]. Eles investigaram o efeito combinado de duas fases devidamente dispersas e que interagem mutuamente por interação de troca. A primeira destas fases (denominada fase  $k$ ) é magneticamente dura, ou seja, tem uma constante de anisotropia uniaxial  $\kappa$  alta, e fornece uma alta coercividade. A

segunda fase (denominada fase m) é magneticamente mole, tem alta permeabilidade, porém tem uma temperatura de ordenamento magnético maior (isto é, maior rigidez magnética (A)). É a alta magnetização de saturação ( $M_s$ ) da fase mole que fornece a alta remanência. Quando se utiliza a expressão padrão para a espessura de parede de domínio em equilíbrio:

$$\delta_0 = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (2.10)$$

segue-se que

$$\delta_{0m} \gg \delta_{0k}$$

O acoplamento via interação de troca entre as fases k e m conduz ao mecanismo de magnetização ilustrado na figura 2.12, quando a espessura das duas fases correspondem a  $b_m \approx \delta_{0m}$  e  $b_k \approx \delta_{0k}$ . Partindo-se do estado de remanência, como mostra a figura 2.12(a), um campo desmagnetizante é aplicado na direção oposta ao eixo fácil (z) conduzindo, primeiramente, a alterações na direção dos momentos da fase magneticamente mole m, formando-se duas paredes de  $180^\circ$  (figura 2.12(b)). Como ilustrado nas figuras 2.12(c) e 2.12(d), um aumento maior do campo desmagnetizante irá comprimir de forma reversível as paredes contra as fronteiras com a fase magneticamente dura k. Este processo continuará até que em um certo campo crítico  $H_{n0}$ , as paredes eventualmente penetrem na fase magneticamente dura, conduzindo a uma inversão irreversível da magnetização em ambas as regiões m e k.

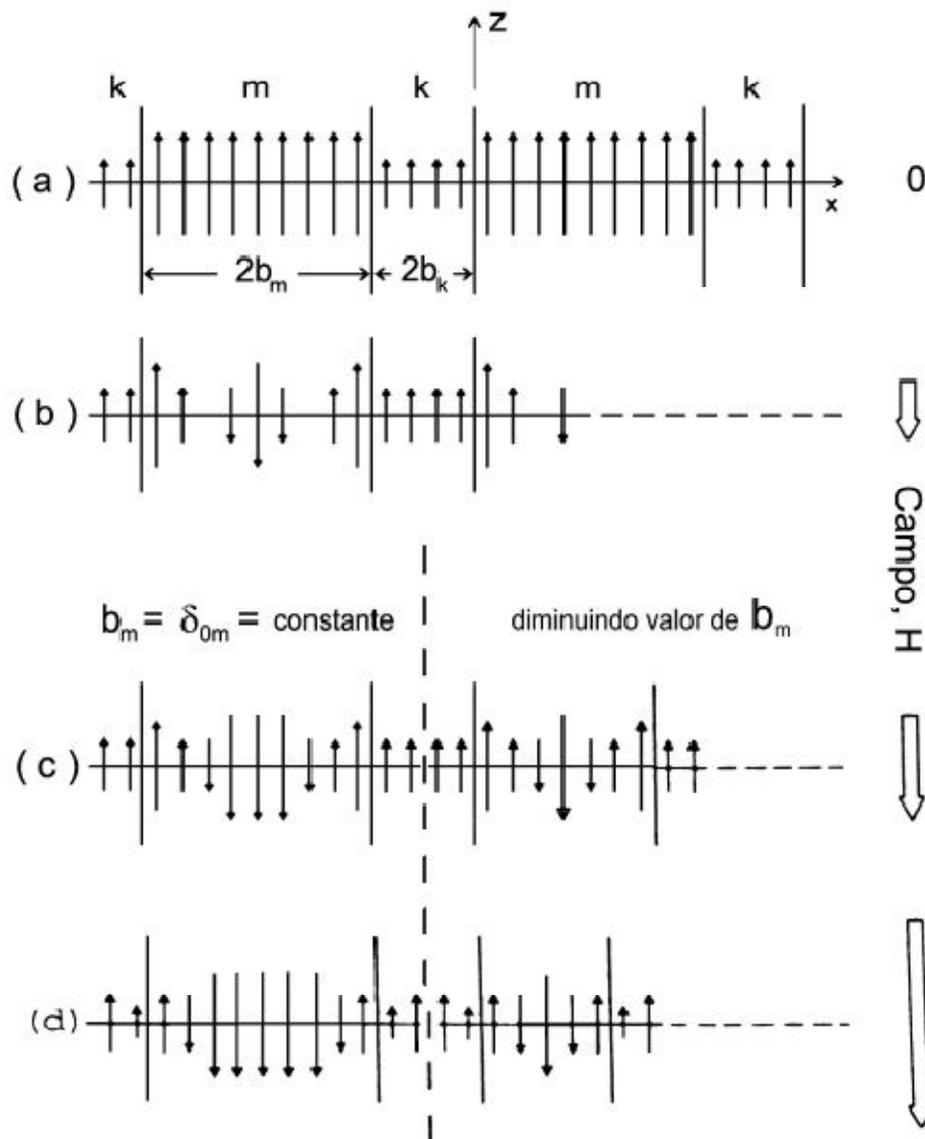


Figure 2.12 : Representação esquemática do arranjo dos momentos com o aumento do valor do campo desmagnetizante em um material com duas fases magnéticas,  $k$  e  $m$ , acopladas via interação de troca [13].

Kneller e Hawig mostraram que a espessura crítica  $b_{cm}$  da fase magneticamente mole  $m$  depende da intensidade do acoplamento magnético da fase mole, e da anisotropia magnética da fase dura através da relação:

$$b_{cm} = \pi \sqrt{\frac{A_m}{2\kappa_k}} \quad (2.11)$$

Eles também afirmaram, que para a fase magneticamente dura  $k$ , uma espessura crítica  $b_{ck}$  não pode ser encontrada teoricamente ([37], [38]). Para fins práticos, é razoável considerar  $b_{ck}$  como sendo aproximadamente igual à espessura da parede em equilíbrio da fase  $k$ , ou seja,

$$b_{ck} \approx \delta_{0k} = \pi \sqrt{\frac{A_m}{2\kappa_k}} \quad (2.12)$$

como foi assumido inicialmente. Uma vez que em geral  $A_k < A_m$ , levando em conta a temperatura de Curie geralmente baixa da fase magneticamente dura  $k$ , resulta que  $b_{ck}$  tem aproximadamente a mesma magnitude de  $b_{cm}$ , ou seja,

$$b_{ck} \approx b_{cm} \quad (2.13)$$

As curvas de histerese características correspondentes aos processos de desmagnetização descritos acima, estão ilustradas na figura 2.12, para duas espessuras diferentes da fase magneticamente mole  $m$ . A característica marcante destas curvas é que porções substanciais das curvas de desmagnetização são reversíveis, mesmo que estas curvas estejam longe de serem lineares. É por causa deste comportamento magnético específico e razoavelmente atípico, de alguma forma parecido com uma mola mecânica, que tais ímãs foram denominados ímãs “exchange spring”. Sua notável reversibilidade, em conjunto com a

alta remanência, distingue os ímãs “exchange spring” dos ímãs convencionais, onde as curvas de desmagnetização refletem essencialmente a distribuição de campos de inversão e são, portanto, basicamente irreversíveis. O comportamento da curva de desmagnetização de um ímã convencional está ilustrado na figura 2.13(c). A fim de melhor ilustrar estas características, algumas curvas “recoil” estão representadas nas figuras 2.13(a)-(c). Curvas “recoil” são obtidas após reduzir-se o campo a zero e aumentá-lo novamente para diferentes pontos ao longo da curva de desmagnetização. É importante notar que a susceptibilidade de uma curva recoil de um ímã “exchange spring” é muito maior que a de um ímã convencional que tenha o mesmo campo coercivo e mesma magnetização de saturação. Além disso, pela forma geral da curva de desmagnetização  $M(H)$ , é possível afirmar-se que a partir do mecanismo de “exchange spring”, uma microestrutura ótima ( $b_m \approx b_{cm}$ ) levará a uma curva  $M(H)$  convexa “normal” entre  $M_r$  e  $M = 0$ , similar à curva de um ímã convencional (vide figura 2.13(a)) Por outro lado, uma microestrutura onde  $b_m \gg b_{cm}$ , deve levar a um formato muito característico da curva de desmagnetização, sendo esta côncava desde valores baixos de campo de desmagnetização, até o valor de saturação na direção oposta (vide figura 2.13(b)). De qualquer forma, a interação de troca entre as fases  $k$  e  $m$  produz uma curva de desmagnetização cuja forma é idêntica à de um material uniforme, que não mostra nenhuma indicação de presença de duas fases com durezas magnéticas extremamente diferentes. Para um ímã composto por uma fase dura e uma fase mole que não estão acopladas magneticamente via interação de troca, a curva de desmagnetização está ilustrada na figura 2.13(d). Neste caso, a fase magneticamente mole pouco contribui na remanência e exerce a influência mais desfavorável possível sobre a coercividade.



supersaturada foi obtida via a cristalização de uma liga precursora amorfa do sistema Nd–Fe–B, sendo ela a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ . Quase que imediatamente após a cristalização da liga solidificada rapidamente, esta fase metaestável  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  decompõe-se em  $\text{Fe}_3\text{B}$  e  $\alpha\text{-Fe}$ , e após um aquecimento em altas temperaturas em  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Outros pesquisadores têm tentado explicar o comportamento “exchange spring” e a alta remanência dos ímãs nanocristalinos através de simulações computacionais. Estes resultados foram relatados por Fukunaga e Inoue [39], Schrefl e colaboradores [40], Schrefl e Fidler ([41], [42]) e McCallum [43]. Estas simulações têm confirmado que as propriedades magnéticas dos ímãs nanocristalinos isotrópicos são extremamente sensíveis à microestrutura. Schrefl e colaboradores mostraram que um tamanho de grão médio abaixo de 20 nm e uma microestrutura homogênea com uma distribuição de tamanho de grãos bem estreita são necessários para a obtenção de um aumento significativo da remanência e também para preservar a alta coercividade dos ímãs baseados em  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . A fração volumétrica da fase magneticamente mole pode ser aumentada até 50% sem redução significativa da coercividade para um tamanho de grão da ordem de duas vezes a largura da parede de domínio da fase magneticamente dura. Finalmente, apesar de todos os estudos que têm sido apresentados, pode-se dizer que não há um consenso sobre qual o mecanismo de coercividade atuante nos ímãs nanocristalinos.

#### 2.4.2 Ímãs (Nd-Pr)-Fe-B

Os mecanismos de coercividade e as propriedades estruturais e magnéticas dos ímãs nanocristalinos podem ser otimizadas através da adição e/ou substituição de certos elementos químicos. Por exemplo, nos casos dos ímãs à base de (Nd-Pr) FeB, a substituição parcial de Fe por Cr nestes materiais provoca um aumento da ordem de 100% no campo coercivo dos mesmos [43-46]. A introdução de TiC nestes materiais ajuda no controle da microestrutura e

modifica bastante o comportamento de solidificação das ligas [43,47,48]. Estas modificações têm levado a aumentos bastante significativos nos valores do campo coercivo destes materiais. Uma característica marcante dos ímãs nanocristalinos é uma remanência bem maior do que o valor previsto pelo modelo de Stoner e Wohlfarth. Para um material isotrópico constituído de partículas monodomínio, uniaxiais, não-interagentes e distribuídas aleatoriamente, o modelo de Stoner-Wohlfarth prevê uma remanência de  $0,5 M_s$ , que no caso da fase  $Nd_2Fe_{14}B$  vale 8 kG. No entanto, para os materiais nanocristalinos isotrópicos, valores de remanência da ordem de 20 a 50% maiores do que este valor foram observados [3].

O controle da microestrutura dos materiais nanocristalinos ocorre em dimensões da ordem da espessura de uma parede de domínio da fase  $Nd_2Fe_{14}B$  ( $\sim 5$  nm). Este domínio no controle da microestrutura durante o processo de fabricação é imprescindível para um acoplamento de troca realmente efetivo nos ímãs nanocristalinos. Cabe aqui ressaltar a diferença entre duas grandezas importantes no que diz respeito ao controle da microestrutura: espessura de parede entre 2 domínios vizinhos  $L_w$  e comprimento ou alcance de “exchange”  $L_{ex}$ .

$$L_w = \frac{L_{ex}}{\sqrt{k}} \quad (2.14)$$

onde

$$k = \frac{H_a}{M_s} \quad (2.15)$$

Os efeitos magnetostáticos são dominantes em materiais magneticamente moles e, portanto,  $k \ll 1$ , enquanto que em materiais magneticamente duros, os efeitos anisotrópicos são que são dominantes e, com isso,  $k \geq 1$  [31]

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}} \quad (2.16)$$

Mais especificamente, temos que Ti, Cr e Ga são prejudiciais às propriedades magnéticas do nanocompósito Nd-Fe-B [49], contendo C. Hadjipanayis e colaboradores [49] trabalharam com ligas na composição  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82}\text{C}_6\text{B}_2$ , na tentativa de aumentar a coercividade desse nanocompósito. Começaram a obter sucesso adicionando pequenas quantidades de Cr, Ti, Nb, Zr e Ga no lugar do Fe. Os estudos mostraram que a quantidade de  $\alpha$ -Fe na amostra sofria uma significativa redução quando a substituição era feita por Nb e Zr, mas aumentava para todas as outras substituições. Do ponto de vista das propriedades magnéticas, a adição de 1% at. de Zr mostrou-se a mais promissora, produzindo um aumento na coercividade da amostra de 3,2 para 4,8 kOe e um aumento no produto energético máximo de 5,8 para 13 MGOe, sendo que, esses aumentos foram provocados por um maior refinamento e uma maior uniformidade da microestrutura.

Entretanto Branagan e McCallum mostram que a adição de Ti às ligas Nd-Fe-B levam à supressão do  $\alpha$ -Fe [50], enquanto Chang et al. demonstraram que o Ti suprime a formação da fase cúbica metaestável 2:23:3 em ligas Pr-Fe-B [51]. A adição de C à composição previne a formação da fase não magnética  $\text{TiB}_2$  e também pode favorecer o refinamento de grão [51,52].

O papel do Cr nos nanocompósitos pobres em terra-rara e ricos em B do tipo R-Fe-B/ $\text{Fe}_3\text{B}$  tem sido estudado e discutido. O Cr se aloja primeiramente na fase  $\text{Fe}_3\text{B}$  e produz o efeito de aumentar substancialmente a coercividade do material. Esse aumento foi atribuído ao fato de que a quantidade da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (fase  $\Phi$ ) cristalizada na liga aumenta com o aumento da quantidade de Cr. No caso em que  $\text{R}=\text{Pr}$  o Cr promove um aumento da coercividade do material ainda maior do que no caso em que  $\text{R}=\text{Nd}$  [32,53].

McCallum e colaboradores [54] mostraram que os nanocompósitos magnéticos contendo carbeto de titânio apresentam um grande refinamento da microestrutura da liga e uma grande melhoria de suas propriedades magnéticas. No entanto, a adição do carbeto de titânio às ligas de Pr-Fe-B/Fe<sub>3</sub>B pobres em terra-rara e ricas em boro não se mostrou eficiente no sentido de melhorar suas propriedades magnéticas, apresentando um resultado bem diferente quando adicionado às ligas nanomagnéticas Pr-Fe-B/ $\alpha$ -Fe, ricas em terra-rara e pobres em boro [55,56].

No que diz respeito à adição de Ti e C em ligas, preparadas por melt spinning e submetidas a tratamentos térmicos, com alto teor de B e baixo teor de terra rara, constituídas de Fe<sub>3</sub>B/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B por Hirosawa e colaboradores [57] nas propriedades estruturais e magnéticas, têm-se que a adição de Ti suprime a formação do ferro primário e promove a formação do Fe<sub>3</sub>B, enquanto que a adição de carbono é efetiva no refinamento dos grãos e na supressão da formação da fase desfavorável TiB<sub>2</sub>. Como resultado, obtêm-se uma melhora das propriedades magnéticas e, ajustes na composição da liga tornaram as propriedades magnéticas das mesmas comparáveis às de ímãs isotrópicos monofásicos com B>10%at e Nd<10%at.

Ishii e colaboradores [22] investigaram a influência de diferentes elementos químicos nas propriedades magnéticas de ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B com adição de Ti-C, com percentuais atômicos variando entre 6 e 9%, para o Nd, e variando entre 10 e 15% o percentual atômico de B. Tais ímãs foram preparados por resfriamento rápido (melt-spinning), em atmosfera de argônio, numa roda de cobre que gira a uma velocidade entre 5 e 20 m/s. Foram realizados tratamentos térmicos nas amostras produzidas, em temperaturas entre 873 e 1073K, em forno também com atmosfera de argônio. Os elementos utilizados nas ligas foram Ti, Nb, Zr, Mo, Ta, Hf, W, V, Cr, todos com pureza acima de 99,8%, e a estequiometria utilizada foi a da liga termicamente tratada Nd<sub>9</sub>Fe<sub>73</sub>B<sub>12.6</sub>C<sub>1.4</sub>Ti<sub>3</sub>M<sub>1</sub>, sendo M os

elementos citados anteriormente. Com a adição de Cr, o campo coercivo da liga aumentou para valores superiores a 18,3 kOe. Os mesmos estudos revelaram que as propriedades magnéticas são otimizadas quando o percentual de Cr na liga é de 1% em número de átomos, e que a remanência aumenta com o decréscimo da taxa C/B e a coercividade aumenta com o aumento da concentração de terra-rara na amostra.

### 3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

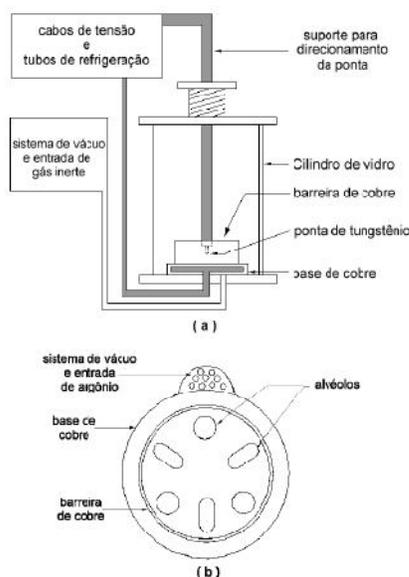
Neste capítulo, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na confecção e caracterização dos materiais R-Fe-B nanocristalinos, onde R = terra-rara e, no caso específico deste trabalho, R=Nd e Pr. A confecção e o tratamento térmico das amostras foi realizada parcialmente no Laboratório de Caracterização Magnética (LCM) do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A caracterização magnética e alguns dos tratamentos térmicos foram integralmente conduzidos no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). A etapa de caracterização estrutural foi realizada em diversos locais entre eles o próprio LMM (espectroscopia Mössbauer), o Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP (difração de raios-X), na Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) do INMETRO (microscopia eletrônica de transmissão) e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (microscopia eletrônica de transmissão).

#### 3.1 Preparação das amostras

Neste trabalho foram confeccionadas fitas magnéticas metálicas por solidificação rápida a partir das ligas de  $(\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6)_{0,97-x} + (\text{TiC})_{0,03} + \text{Cr}_x$  ( $x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01$ ) e  $(\text{Nd}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6)_{0,97-x} + (\text{TiC})_{0,03} + \text{Cr}_x$  ( $x = 0,005; 0,01$ ), sendo que tais ligas foram produzidas em forno de arco voltaico.

### 3.1.1 Confeção das amostras em forno de arco voltaico

O primeiro passo para a obtenção dos materiais a serem estudados é a produção das ligas em um forno de arco voltaico. Para tal, utilizou-se um forno de arco voltaico de escala laboratorial construído no LCM-CCET UCS, equipamento este semelhante ao forno existente no LMM do IFUSP. O esquema do forno está ilustrado na figura 3.1. Após calcularmos as massas dos elementos constituintes da liga através do programa *COMPLIG: Composição de Liga* (o grau de pureza dos elementos utilizados na confecção é: Fe – 99,97%; Pr e Nd – 99,9%; Ti e B – 99,5%), os elementos são depositados no forno, em cavidades conhecidas como alvéolos, que é, então, fechado. Para o material nanocristalino com adição de carbeto de titânio e cromo (RFeB+TiC+Cr, R= Pr ou Nd), tem-se de tomar cuidado de cobrir os elementos de baixa condutividade térmica, como o carbono, o boro e o cromo com os demais elementos, (vide figura 3.2) a fim de evitar que estes sejam expelidos durante a fusão.



**Figura 3.1 : (a) Desenho esquemático do forno de arco voltaico. (b) Detalhe da base de cobre onde são depositados os elementos puros e a pastilha de titânio.**

As temperaturas de fusão de cada um dos elementos utilizados para a confecção das ligas magnéticas desse trabalho são apresentadas na tabela 3.1. O conhecimento de tais temperaturas é muito importante uma vez que para garantir uma liga homogênea, utilizamos a temperatura de fusão da liga.

**Tabela 3.1 - Temperaturas de fusão dos componentes das ligas estudada [58].**

<b>Componente</b>	<b>Temperatura de Fusão (°C)</b>
Praseodímio	931
Neodímio	1024
Ferro	1538
Boro	2100
Titânio	1700
Carbono	3500
Cromo	1900



**Figura 3.2 : Esquema do forno de arco – voltaico utilizado para a produção de pastilhas da liga.**

A atmosfera interna do forno foi purificada através da evacuação do ar por uma bomba mecânica (pressão desejada abaixo de 100 mTorr), alternada com a injeção de argônio. Este

processo foi repetido no mínimo três vezes, finalizando-se com uma atmosfera positiva de argônio em torno de 800 Torr (pressão atmosférica: 760 Torr). Com o intuito de se fazer a captação de eventuais impurezas remanescentes, utiliza-se uma pequena quantidade de titânio que é fundida de forma alternada com a liga a ser obtida.

Utilizando-se os equipamentos de proteção necessários, tais como luvas isolantes e óculos de proteção contra radiação ultravioleta, o processo de fusão pode ser iniciado. Liga-se a fonte geradora de tensão do forno, e coloca-se a ponta de tungstênio em contato com a base de cobre, obtendo-se a centelha para a fusão dos elementos. A seguir dirige-se a chama para a pastilha de titânio, aquecendo-a até que ela atinja o estado líquido, quando então dirige-se a chama para a amostra. Quando a pastilha de titânio retorna ao estado sólido (paralisando a captação de impurezas no sistema), torna-se a liquefazê-la para então continuar a homogeneização da amostra. Desliga-se a fonte geradora de tensão e transfere-se a amostra e a pastilha para alvéolos ainda limpos. Repete-se o processo mais três vezes para garantir homogeneização e somente quando o sistema estiver completamente resfriado é que o mesmo é aberto. Na figura 3.3 é apresentado todo o aparato experimental utilizado na confecção das amostras, aparato este localizado no LCM – CCET UCS.



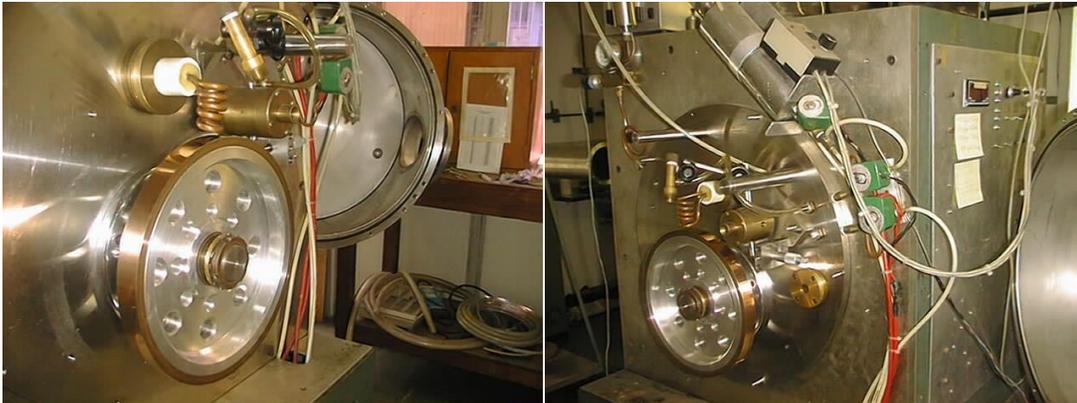
**Figura 3.3 : (a) Aparato experimental do forno de arco voltaico (campânula e fonte de corrente); (b) detalhe da campânula de confecção das amostras.**

Tanto a amostra quanto a pastilha de titânio têm suas massas pesadas antes e após a fusão, e em geral, a diferença de massa não deve ultrapassar 0,08%. Desta forma a estequiometria inicial é garantida e é possível passar para o próximo estágio de confecção das amostras que é o processo de “melt spinning”.

### 3.1.2 Técnica de solidificação e resfriamento rápido (*melt – spinning*)

O processo de “melt-spinning” ou solidificação rápida tem possibilitado o desenvolvimento de novos materiais com propriedades especiais. Dependendo da composição química e da velocidade de resfriamento, é possível obter-se uma larga faixa de microestruturas, de nanocristalinas a amorfas. Como exemplo, no caso particular dos materiais amorfos, estes mostraram ser de grande interesse tecnológico, pois uma vez submetidos a tratamentos térmicos, dão origem a diferentes compostos cristalinos que possuem microestruturas caracterizadas por propriedades física e quimicamente atraentes. Para a obtenção do material amorfo é necessário que a velocidade de resfriamento da liga seja suficientemente alta para impedir a nucleação e crescimento de grãos cristalinos. Porém, as fitas produzidas nesse trabalho já saíram nanocristalinas diretamente do equipamento, sem se ter a necessidade de se fazer qualquer tratamento térmico no material com o intuito de torná-lo cristalino.

As fitas magnéticas preparadas para esse trabalho foram produzidas no “Melt-Spinner II” (MSII), equipamento projetado e construído no LMM – IFUSP, pelo engenheiro Marcelo Lancarotte. Uma visão geral do aparelho é mostrada na figura 3.4



**Figura 3.4 :** *Melt – Spinner II (MSII)* utilizado para a confecção das fitas magnéticas, via solidificação e resfriamento rápido (LMM – IFUSP).

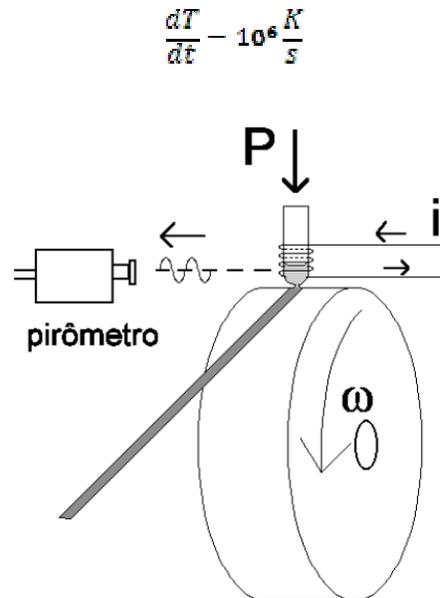
Nesse equipamento, a liga produzida no forno de arco-voltaico é colocada num cadinho de quartzo que possui um orifício em sua base, que varia de 0,6 a 0,8mm, de acordo com o mostrado na figura 3.5.



**Figura 3.5 :** Cadinhos utilizados no equipamento MSII.

O cadinho, então, é colocado no equipamento e é envolto por uma bobina de indução que gera correntes internas na liga, aquecendo-a e liquefazendo-a, quando esta atinge temperaturas em torno de 1600°C. Ao atingir tais temperaturas, a liga é ejetada através de uma pressão de hélio comprimido sobre uma roda de cobre resfriada, que gira com velocidade

entre 15 e 25m/s. O controle da temperatura da liga liquefeita é feito através de um pirômetro óptico e a taxa de resfriamento da amostra, ao entrar em contato com a roda de cobre é



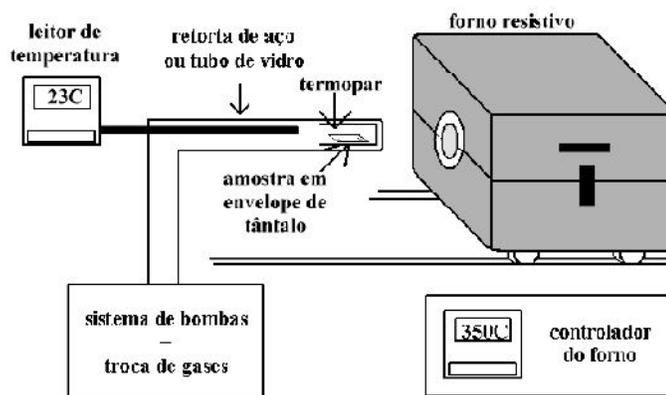
**Figura 3.6 : Diagrama esquemático da roda utilizada no processo de *melt-spinning* (LMM – IFUSP).**

Todo o sistema deverá estar sob atmosfera controlada de hélio. Após o processo, o material apresenta-se na forma de fitas, que possuem, em média, 4 a 5 mm de comprimento, 1 a 2 mm de largura e 30 a 40  $\mu\text{m}$  de espessura. Estas fitas passam por uma caracterização estrutural preliminar e, em seguida, por um tratamento térmico para avaliar se ocorreram melhorias nas propriedades magnéticas do material.

### 3.1.3 Tratamento térmico em forno resistivo

Em nosso estudo, utilizou-se um forno resistivo, marca Lindberg, com capacidade de aquecimento entre 20 e 1200°C. Este forno é programável mediante um controlador de temperatura Eurotherm. A temperatura no centro do forno foi medida por meio de um termopar Cromel – Constantan. Foi verificado que por uma extensão de cerca de 10 cm a

contar do centro do forno, a temperatura mantém-se uniforme e constante, apesar do valor medido ser cerca de 20°C abaixo da temperatura programada no controlador do forno. Na figura 3.7 é apresentado um esquema do sistema utilizado no tratamento térmico das amostras.



**Figura 3.7 : Forno resistivo com sistema de vácuo acoplado (LMM – IFUSP).**

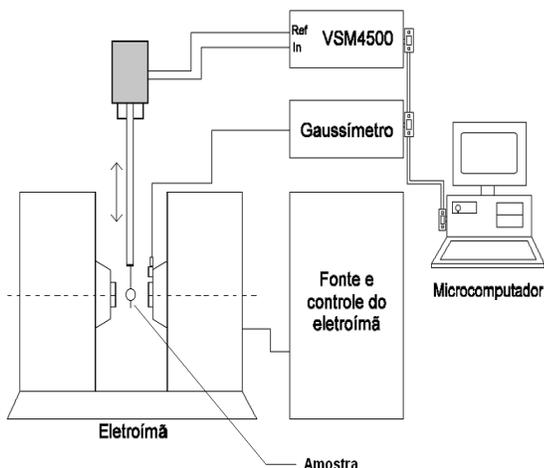
As amostras a serem tratadas foram envoltas em um pequeno envelope de tântalo. O tântalo, além de possuir um ponto de fusão alto e frequentemente ser usado como barreira para difusão. Neste contexto, as amostras foram tratadas em diferentes temperaturas, em dois intervalos de tempo diferentes – 3 minutos e 10 minutos – para, em seguida, ser analisado o comportamento da coercividade da liga em função da temperatura de tratamento térmico. Verificou-se em [11] que as melhores propriedades magnéticas foram obtidas com fitas “as-cast”. O encapsulamento da amostra pode ser feito em tubo de quartzo, para utilização a pressão ambiente (atmosférica).

## 3.2 Caracterização Magnética

Neste trabalho, foram realizadas medidas da dependência da magnetização com o campo aplicado à temperatura ambiente e à baixas temperaturas, além de medidas da dependência da magnetização com a temperatura de tratamento térmico. Cálculos da magnetização remanente à temperatura ambiente também foram realizados com o intuito de se estudar as interações magnéticas no material nanocristalino.

### 3.2.1 Magnetometria a temperatura ambiente

O magnetômetro de amostra vibrante é um instrumento usado para se medir momento magnético e se levantar curvas de histerese de materiais, permitindo assim uma correta análise de histerese magnética no material. Seu princípio de funcionamento está baseado na detecção da força eletromotriz  $\epsilon$  produzida numa bobina por um fluxo magnético  $\phi$  variável no tempo devido ao movimento oscilatório da amostra. Neste sistema, a amostra é colocada na extremidade de uma haste rígida não-magnética (à qual é imposto um movimento vibracional pelo atuador mecânico), imersa em um campo magnético que pode ser aplicado, tanto longitudinal como transversalmente à direção de vibração da haste. Para a caracterização magnética dos materiais, à temperatura ambiente, utilizou-se um aparato experimental como o esquematizado na figura 3.8



**Figura 3.8 : Esquema do VSM utilizado para a aquisição dos dados das curvas de histerese (LMM – IFUSP).**

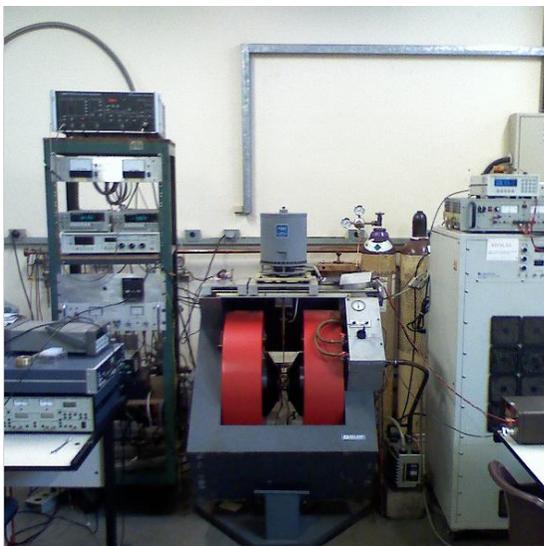
Este é composto por:

1. um eletroímã de núcleo ferromagnético, fabricado pela Walker Scientific, capaz de produzir campos magnéticos de até 20 kOe;
2. um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), fabricado pela EG&G PAR (Princeton Applied Research), modelo VSM4500. O MAV está ligado com uma placa de aquisição IEEE-488 (GPIB) que nos fornece as leituras do momento magnético na altura da amostra;
3. fonte de tensão do eletroímã, acoplada a controles de aplicação de campo (instalado no console do MAV);
4. gaussímetro por efeito Hall, que fornece o valor do campo magnético aplicado.

Matematicamente, podemos descrever o funcionamento do VSM através da equação

$$\varepsilon = \sigma G A 2 \pi f \cdot \cos(2 \pi f t) \quad (3.1)$$

sendo  $\sigma$  o momento magnético da amostra,  $G$  a função da geometria das bobinas de detecção e  $A$  a amplitude de vibração. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um alto-falante ou a um motor com um sistema de polias ou engrenagens. O sistema é calibrado usando-se uma pequena agulha de níquel que possui momento magnético bem conhecido.



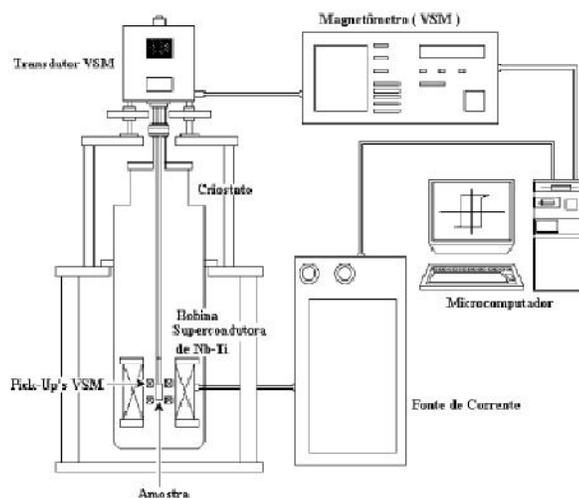
**Figura 3.9 : MAV utilizado para a confecção das curvas de histerese (LMM – IFUSP)**

O valor máximo de campo magnético produzido pelo eletroímã é de 20 kOe. As propriedades magnéticas de cada fita foram examinadas em toda a sua extensão, verificando-se que exemplares retirados próximos às extremidades da fita – cerca de 5 mm de extensão – não possuem propriedades magnéticas adequadas para se fabricar um ímã devido, principalmente, à maior espessura da amostra em relação à sua parte central.

### 3.2.2 Magnetometria a baixas temperaturas

As medidas de magnetização de saturação a baixas temperaturas dos compostos de fórmula básica PrFeB e NdFeB foram efetuadas em um magnetômetro de amostra vibrante

(MAV) fabricado pela EG&G Princeton Applied Research, modelo 4500 acoplado a uma bobina supercondutora de Nb-Ti fabricado pela American Magnetics, capaz de aplicar campos magnéticos de até 90kOe. O MAV possui uma porta de saída que, por meio de uma placa padrão IEEE-488 (GPIB), permite conectá-lo a um computador e coletar os dados. O controle do sistema também é efetuado por computador através do conjunto eletrônico CDS model 53BIAC fabricado pela Colorado Data System. Com isto é possível controlar o sistema e coletar dados, o que é feito através de um programa desenvolvido no LMM pelo físico Renato Cohen. O sistema está esquematizado na figura 3.10.



**Figura 3.10 : Esquema ilustrativo do magnetômetro de amostra vibrante e da bobina supercondutora.**

Foram feitas medidas de magnetização a baixas temperaturas nas amostras  $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6+3\%\text{TiC}+1\%\text{Cr}$ , com as fases dura e mole bem acopladas, previamente analisadas no MAV-eletrôimã, nas temperaturas ambiente (300K), 250, 200, 150, 100, 50 e 4,2K.



**Figura 3.11 : Bobina supercondutora (LMM – IFUSP).**

### **3.3 Caracterização Estrutural**

Neste trabalho, para a caracterização estrutural dos materiais nanocristalinos, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de transmissão. A seguir será exposto o trabalho experimental realizado com estas técnicas.

#### **3.3.1 Difração de raios X**

Quando o objetivo é estudar a estrutura cristalina dos materiais, a primeira coisa que surge à mente são os métodos de difração, tais como: difração de raios X, difração de elétrons e difração de nêutrons. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, tais como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Em caso de materiais multifásicos e policristalinos, é possível também identificar os componentes e até quantificar a concentração de cada fase em um material. Dentre os

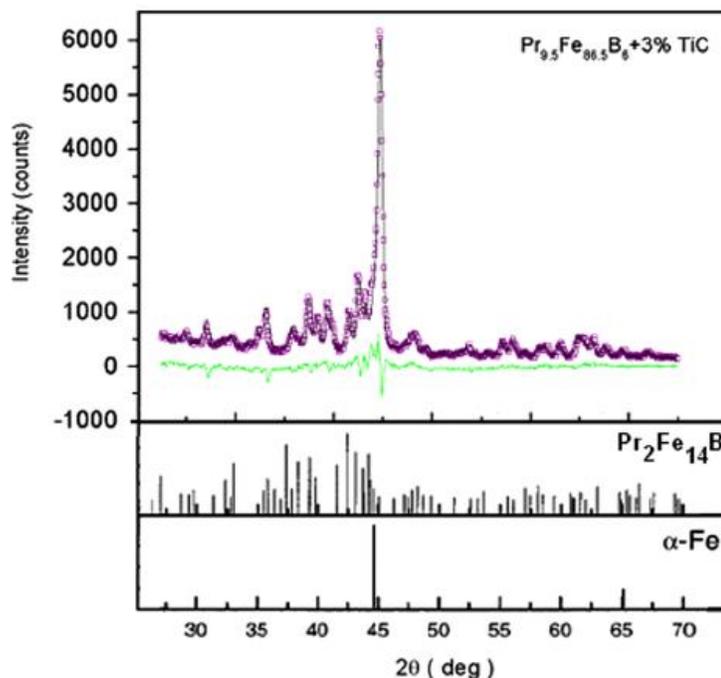
métodos acima mencionados, o mais utilizado nesse é a difração de raios X. Sendo esta técnica o meio mais acessível para a verificação estrutural dos materiais, a mesma foi utilizada em nosso trabalho com o intuito de se determinar as fases e a quantidade de cada fase presente na amostra, além de possibilitar, utilizando a equação de Scherrer (equação 2), a determinação do tamanho de grão de cada fase presente no material [59].

$$g = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_{hkl}} \quad (3.2)$$

onde

- $K = 0,9$  ou  $1,0$ ;
- $B = \Delta\theta$  é a largura a meia altura do pico;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;
- $\theta_{hkl}$  é o ângulo do plano de difração de índice  $hkl$ .

As medidas de difração de raios X foram efetuadas utilizando-se um difratômetro Phillips modelo PW1710 ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) na Escola Politécnica da USP. Deve-se ressaltar que o valor de B (ou  $\Delta\theta$ ) deve ser corrigido para que seja removido o alargamento instrumental. Um difratograma típico de uma fita de composição  $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$  sem tratamento térmico e nanocristalina está ilustrado na figura 3.12.



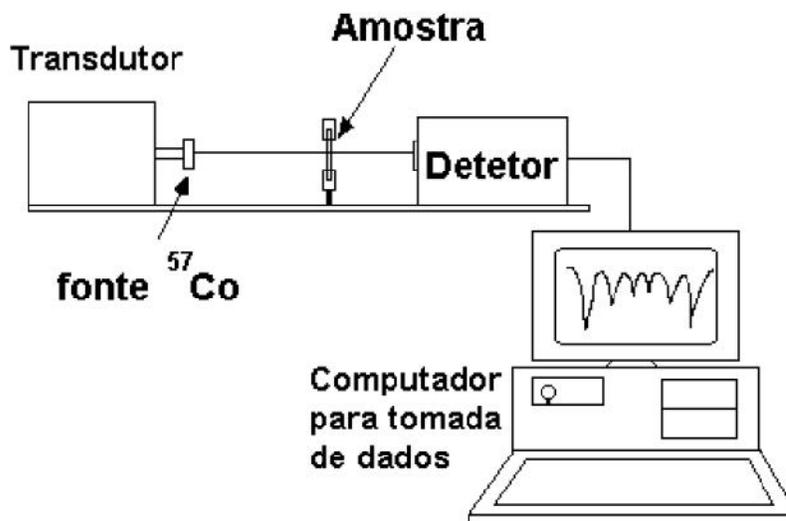
**Figura 3.12 :** Difratoograma de raios X para a fita sem tratamento térmico, obtida via “melt spinning” da liga nanocristalina  $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6 + \text{TiC}$  [56].

### 3.3.2 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer [60] é uma técnica ressonante que estuda as propriedades intrínsecas dos materiais, através da emissão e absorção de fótons por um núcleo. Esse processo nuclear, conhecido como efeito Mössbauer, consiste na emissão de radiação por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor, ou absorvedor, estiver incorporado a uma matriz sólida. Como todas as espectroscopias, este estudo é feito por comparação com espectros de materiais já conhecidos. Dentre os vários parâmetros que podem ser obtidos, o campo hiperfino é o de maior interesse, pois relaciona-se com o momento magnético do átomo.

Neste trabalho, a caracterização do material nanocristalino através da espectroscopia Mössbauer foi realizada no Laboratório de Mössbauer do LMM, coordenado pelo Prof. Hercílio R. Rechenberg.

O aparato experimental utilizado é muito simples e também é a maneira mais usual de observação do efeito Mössbauer. Um esquema simplificado do espectrômetro Mössbauer do LMM é mostrado na figura 3.13. Ele obedece à chamada geometria de transmissão: colocam-se alinhados a fonte radioativa, um absorvedor (isto é, a amostra a ser analisada) e um detector de fótons acoplado à instrumentação eletrônica necessária (amplificador, contador de pulsos por canal, etc.). O absorvedor deve ser suficientemente delgado para que a radiação possa atravessá-lo, sem ser excessivamente atenuada pelos mecanismos habituais de absorção pela matéria.



**Figura 3.13 :** Esquema simplificado do espectrômetro Mössbauer do LMM.

As amostras estudadas neste trabalho foram colocadas em porta-amostras limpos de lucite, usando graxa de silicone como fixador. Estes porta-amostras são compostos por dois

discos e um anel: os dois discos foram encaixados no anel, formando um sanduíche com a amostra como seu recheio. As fitas cobriram a maior área possível, de forma que toda a radiação incidente estivesse no caminho do material.

A fonte radioativa utilizada foi a fonte de  $^{57}\text{Co}$ , que permite o estudo de materiais a base de ferro. Essa fonte de cobalto decai para um núcleo excitado de  $^{57}\text{Fe}$  que servirá como fonte emissora de radiação. É apresentado na figura 3.14 um espectro Mössbauer da amostra  $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + \text{TiC}$ , juntamente com os espectros de referência das fases  $\Phi$  e  $\alpha\text{-Fe}$  [56].

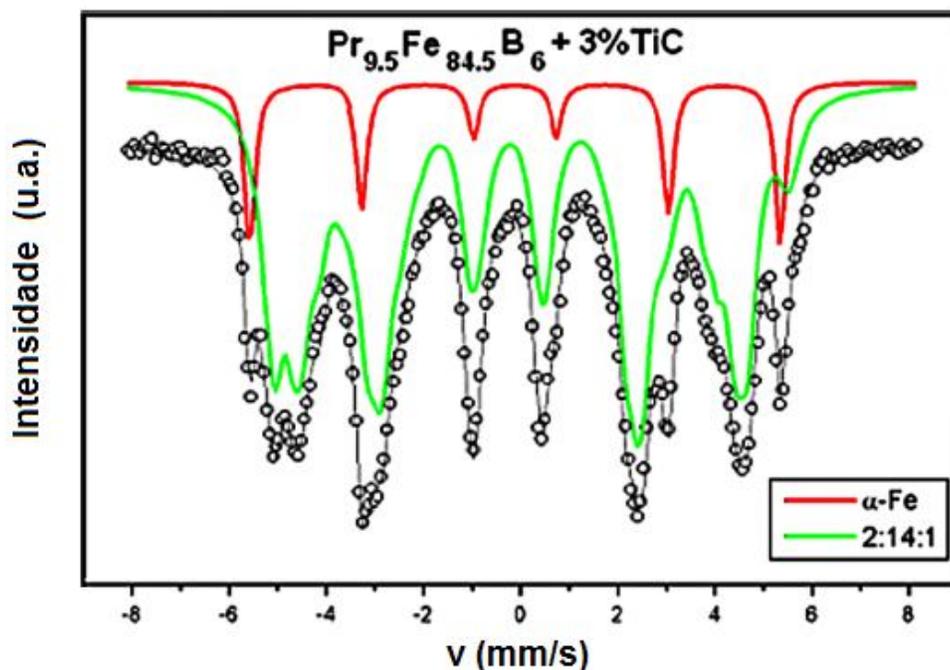


Figura 3.14 : Espectro Mössbauer da amostra  $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + \text{TiC}$ , produzido no LMM – USP.

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Análises morfológicas, caracterização de precipitados e determinação de parâmetros de rede: essas são as principais utilizações do microscópio eletrônico de transmissão. Nesse trabalho, essa técnica foi utilizada, especificamente, para se determinar, através da análise de imagens, o tamanho dos grãos e, através da técnica de análise de raios X por energia

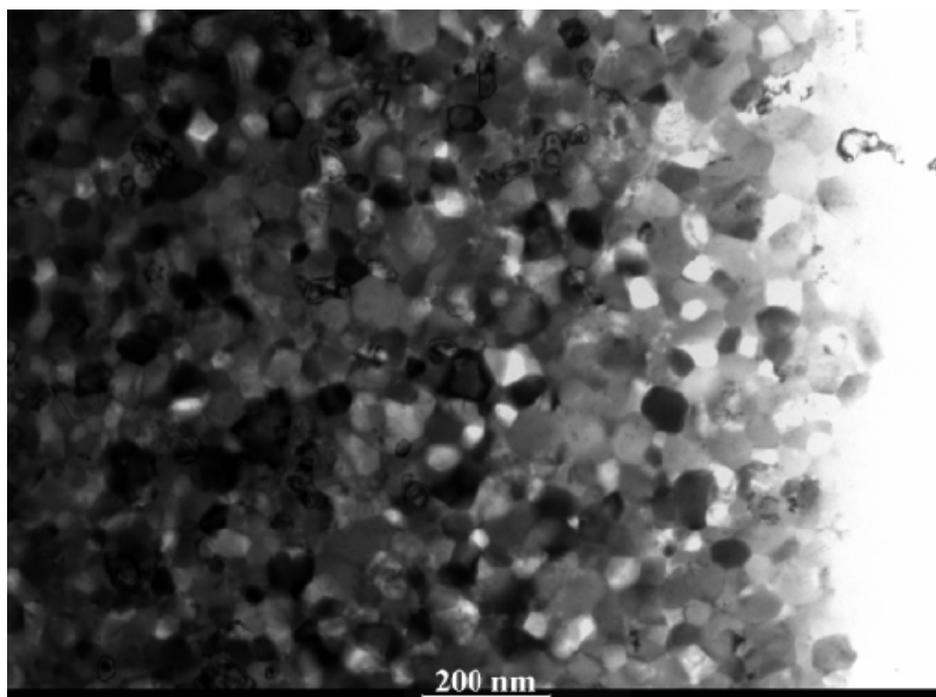
dispersiva (EDS), quais eram as fases presentes na amostra. Duas análises foram feitas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão: um na Divisão de Metrologia de Materiais do INMETRO e outra no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. O MET utilizado na Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) do INMETRO foi o Tecnai G2 Spirit 120 kV, com resolução de 0,2 nm, equipamento mostrado na figura 3.15, enquanto que o utilizado na UFRGS foi um JEOL 2010 operando em 200 kV, com análise de raios X por energia dispersiva.

O MET possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra de material ultrafino (espessura menor do que 50 nm), fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes. O sistema de vácuo remove o ar e outras moléculas de gás da coluna do microscópio, evitando assim que ocorra erosão do filamento e propiciando a formação de uma imagem com excelente qualidade e contraste. A imagem é projetada em um anteparo fluorescente, que poderá ser redirecionada para uma câmera CCD para registro, ou ainda a imagem pode ser captada por um sistema computadorizado de captação de imagens e armazenada para eventuais análises.



**Figura 3.15 : Microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 Spirit 120 kV, com resolução de 0,2 nm da Dimat - INMETRO.**

A imagem é também uma resultante da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico. Na figura 3.16 é apresentada uma imagem de uma microscopia eletrônica de transmissão, realizada no Dimat – INMETRO numa amostra  $(\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6)_{0,96}+(\text{TiC})_{0,03}+\text{Cr}_{0,01}$ , com acoplamento das fases magneticamente mole e dura.



**Figura 3.16 :** Micrografia TEM para uma amostra  $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6+3\%\text{TiC}+\text{Cr}_1$ , com acoplamento magnético.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através da caracterização magnética e da caracterização estrutural das ligas nanocristalinas estudadas, além de serem apresentadas algumas discussões importantes acerca dos resultados obtidos experimentalmente.

### 4.1 Caracterização Magnética

#### 4.1.1 Magnetometria à temperatura ambiente

As curvas de histerese dos materiais obtidos diretamente do MSII foram medidas com o intuito de se verificar a existência ou não de acoplamento entre as fases magneticamente mole e dura presentes em cada amostra. Nas figuras 4.1 a 4.5 são apresentadas algumas curvas de histerese características das amostras constituídas de PrFeB e NdFeB, sem tratamento térmico, com diferentes percentuais de cromo. A designação de cada amostra será em função do elemento terra-rara (TR) e seu percentual de cromo (CrX%), tal como TR – CrX%.

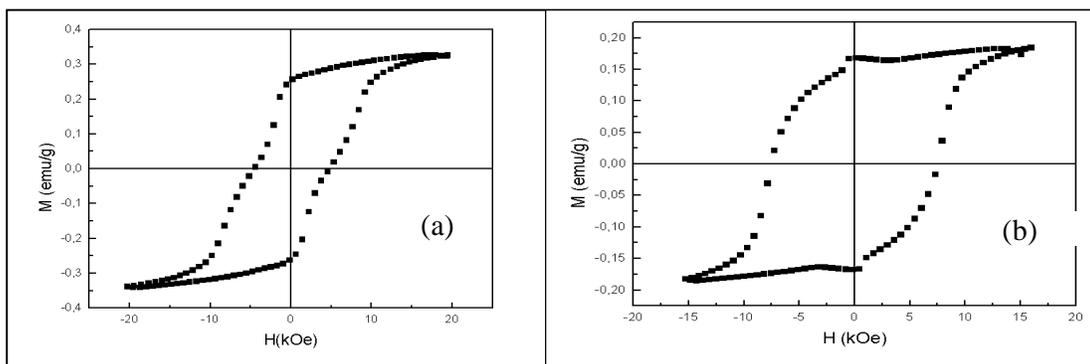


Figura 4.1 : (a) Pr-Cr0% e (b) Pr-Cr0,25%

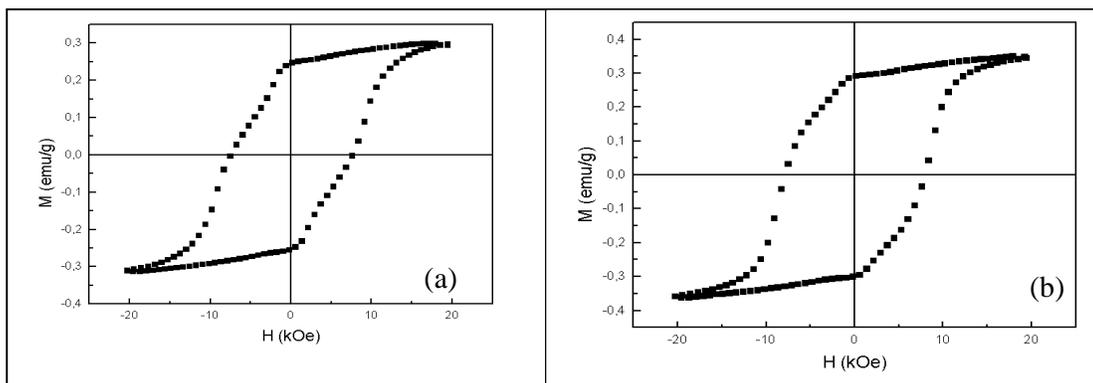


Figura 4.2 : (a) Pr-Cr0,5% e (b) Pr-Cr0,75%

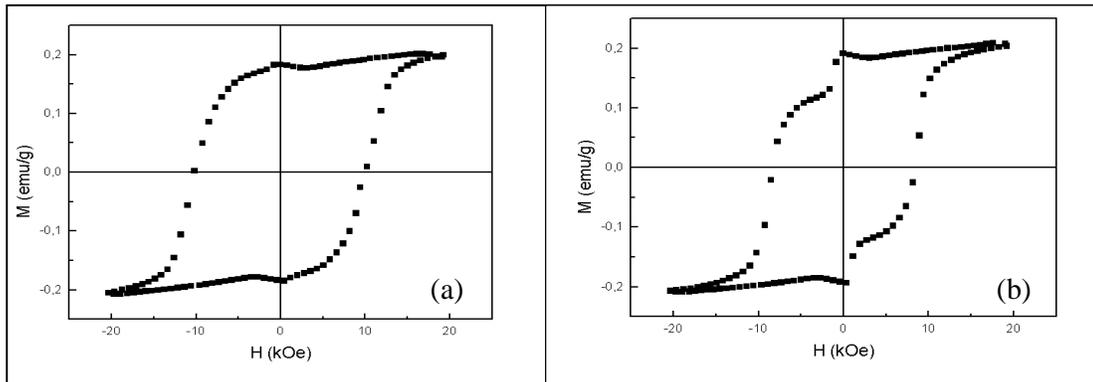


Figura 4.3 : Pr-Cr1% (a) acoplada e (b) não acoplada

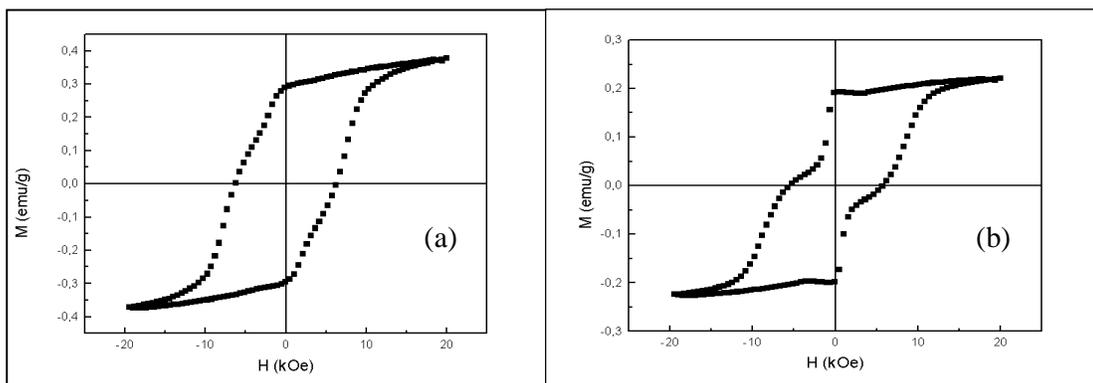
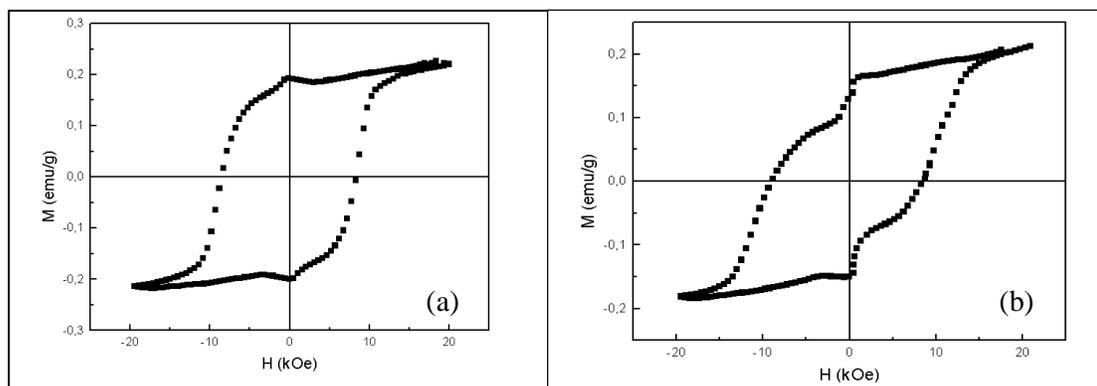


Figura 4.4 : Nd-Cr0% (a) acoplada e (b) não acoplada



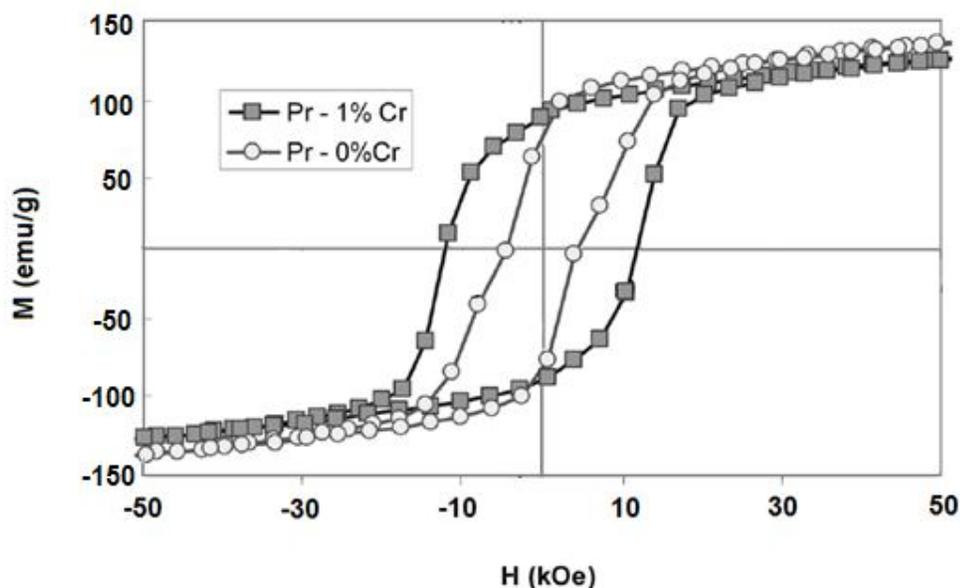
**Figura 4.5 : Nd-Cr0,5% (a) acoplada e (b) não acoplada**

Não foi possível a confecção de fitas da amostra Nd – Cr1%, pois tal amostra não sofreu fusão no interior do cadinho do MSII, mesmo quando submetida a temperaturas da ordem de 2000°C. Na tabela 4.1, estão apresentados os valores de campo coercivo ( $H_c$ ) para cada uma das amostras e suas respectivas incertezas, com acoplamento das fases magneticamente mole e dura, cujas curvas de histerese foram mostradas anteriormente, nas figuras 4.1 a 4.5. Verifica-se que, para a amostra Pr – 1%Cr, o campo coercivo foi máximo quando comparado com os  $H_c$ 's das amostras nas demais composições.

**Tabela 4.1 - Valores de campo coercivo obtidos a partir das medidas realizadas no eletroímã.**

Amostra	Campo Coercivo $H_c$ (kOe)
Pr-Cr0%	$5,1 \pm 0,3$
Pr-Cr0,25%	$7,3 \pm 0,2$
Pr-Cr0,5%	$9,3 \pm 0,1$
Pr-Cr0,75%	$9,6 \pm 0,1$
Pr-Cr1%	$12,1 \pm 0,1$
Nd-Cr0%	$6,7 \pm 0,2$
Nd-Cr0,5%	$9,1 \pm 0,1$

As curvas de histerese obtidas na bobina supercondutora, a 300K, para as amostras Pr-0%Cr e Pr-1%Cr são apresentadas na figura 4.6 e, na tabela 4.2, são apresentados os valores, com suas respectivas incertezas, do campo coercivo de cada fita.



**Figura 4.6 :** Curvas de histerese das amostras Pr – Cr0% e Pr – Cr1% obtida com a bobina supercondutora, a 300K.

**Tabela 4.2 - Campos coercivos.**

Amostra	Campo Coercivo $H_c$ (kOe)
Pr-Cr0%	$5,1 \pm 0,3$
Pr-Cr0,5%	$9,8 \pm 0,1$
Pr-Cr1%	$12,5 \pm 0,1$
Nd-Cr0,5%	$9,6 \pm 0,1$

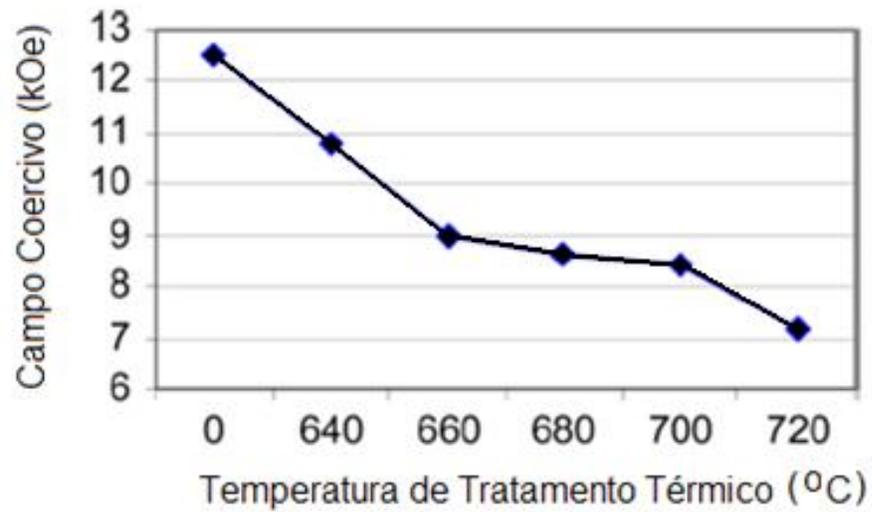
O maior valor do campo coercivo ( $H_c = 12,5$  kOe) foi obtido para Pr-1%Cr. Em comparação com o valor de  $H_c$  para Pr-0%Cr ( $H_c = 5,1$  kOe), ocorreu um aumento de aproximadamente 41%. Ao contrário do que foi afirmado em [49], para a composição  $Nd_{10}Fe_{81}B_2C_6Cr$ , notamos que o Cr tem um efeito benéfico sobre os nanocompósitos

contendo titânio e carbono, pois os campos coercivos aqui são muito maiores do que os apresentados no referido trabalho, como se mostra na tabela 4.3.

**Tabela 4.3 - Efeitos nas propriedades magnéticas da substituição de Fe por outros elementos na liga  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{M}_x\text{B}_2\text{C}_6$  [49]**

Liga	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (kOe)	$(BH)_{Max}$ (MGOe)
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82}\text{B}_2\text{C}_6$	150	76,5	0,51	3,2	4,3
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{81,5}\text{B}_2\text{C}_6\text{Zr}_{0,5}$	154	90	0,58	4,1	6,9
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{81}\text{B}_2\text{C}_6\text{Zr}$	164	101,6	0,62	4,8	13,0
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{81,5}\text{B}_2\text{C}_6\text{Nb}_{0,5}$	156	88,8	0,57	4,1	8,7
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{81}\text{B}_2\text{C}_6\text{Nb}$	157	90	0,59	4,2	8,5
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{81,5}\text{B}_2\text{C}_6\text{Ti}_{0,5}$	166	75,5	0,45	3,1	6,4
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{81}\text{B}_2\text{C}_6\text{Cr}$	159	72,5	0,45	2,2	4,0
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{81}\text{B}_2\text{C}_6\text{Ga}$	160	93	0,47	2,2	3,9

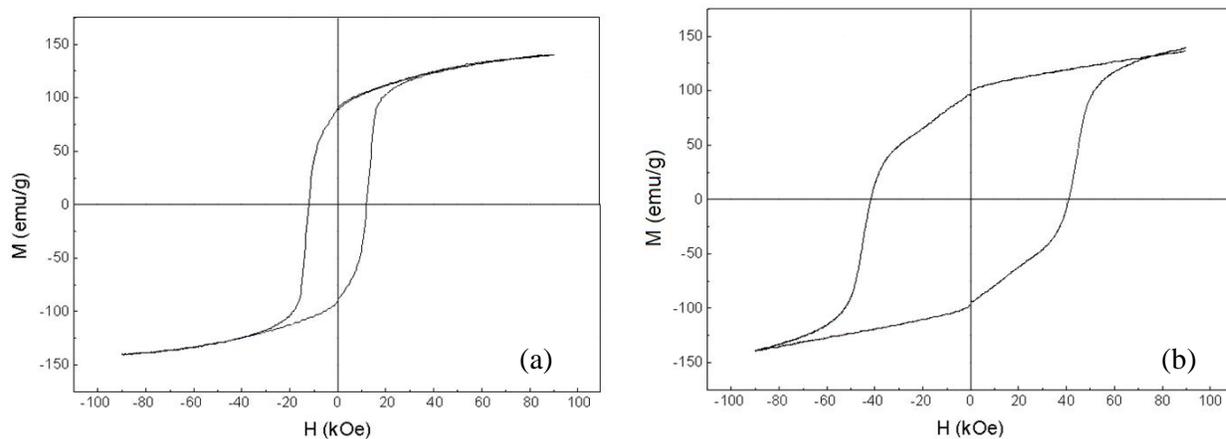
Como mencionado no capítulo 3, alguns tratamentos térmicos foram usados na tentativa de melhorar as propriedades magnéticas das fitas, principalmente o campo coercivo. Contudo, invariavelmente, os melhores resultados foram obtidos com tempos curtos e temperaturas baixas, como pode ser visto na figura 4.7, onde apresentamos resultados para um tratamento de 3 minutos. As medidas feitas na USP também foram feitas na UCS e ambas mostraram a mesma tendência. Em [56], observou-se que os melhores resultados são obtidos para fitas não-tratadas. Estes resultados indicam que o importante é limitar o crescimento de grão nesses materiais.



**Figura 4.7 : Curva  $H_c$  versus temperatura de tratamento térmico.**

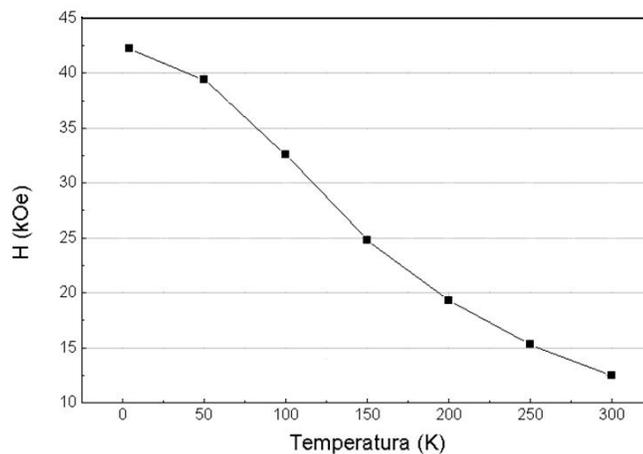
#### 4.1.2 Magnetometria em baixas temperaturas

Efetuamos medidas de magnetização ( $M$ ) versus campo aplicado ( $H$ ) no material Pr – Cr1,0%, realizadas em diversas temperaturas, de 4,2K até 300K, a intervalos de temperatura de 50K no sistema descrito no capítulo anterior, seção 3.2.2. Dois conjuntos de medidas para estes materiais estão ilustrados na figura 4.8. Tais medidas foram efetuadas com o intuito de se analisar o comportamento do campo coercivo  $H_c$  da referida amostra em função da temperatura do sistema, mais especificamente com a redução da temperatura [23].



**Figura 4.8 : Curva  $H_c$  versus temperatura da amostra Pr – Cr 1% a (a) 300K e (b) a 4,2K.**

Constata-se que, quanto menor é a temperatura à qual a amostra é submetida, maior é o campo coercivo da mesma. Isso se deve ao fato de que, teoricamente, quanto menor é a temperatura, maior será a constante de anisotropia do material e, conseqüentemente, maior será seu campo coercivo [23]. A figura 4.9 mostra como a coercividade da amostra Pr-Cr1,0% varia em função da sua temperatura.



**Figura 4.9 : Dependência do campo coercivo  $H_c$  em função da temperatura da amostra.**

#### 4.1.3 Determinação da magnetização de saturação

Uma propriedade importante a ser mensurada durante o desenvolvimento de um material candidato a ímã permanente é a magnetização de saturação, visto que esta propriedade está diretamente relacionada com o valor de remanência e do produto energético máximo. A saturação da magnetização ocorre somente em campos magnéticos elevados, devido à presença de impurezas, discordâncias, etc. [14]. A expressão 1 descreve a aproximação à saturação da magnetização em campos altos, sendo que, nesses campos, o termo  $a/H$  da referida expressão é dominante.

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) \quad (4.1)$$

Cada um dos conjuntos de dados experimentais (M,H), obtidos para as amostras de Nd e Pr estudadas neste trabalho, fornece um valor de magnetização de saturação ( $\mu_0 M_s$ ) através do ajuste dos dados experimentais à equação

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} \right) \quad (4.2)$$

onde um ajuste polinomial em função de  $(1/H)$  foi realizado para altos valores de campo ( $H > 30$  kOe). Por extrapolação ( $1/H \rightarrow 0$ ), obtemos o valor para a magnetização de saturação. O termo **a** presente nas equações 1 e 2 é referente à presença das impurezas e microtensões na amostra, enquanto que o termo **b**, presente na equação 1, advém da contribuição da anisotropia do cristal [23]. A figura 4.10 ilustra este tipo de ajuste. Mais especificamente, o ajuste apresentado na figura a seguir foi para a amostra Pr-0%Cr, a 300K de temperatura e os

valores apresentados na tabela 4.4 são os valores da magnetização de saturação, obtidos através do ajuste teórico aos dados experimentais para todas as amostras.

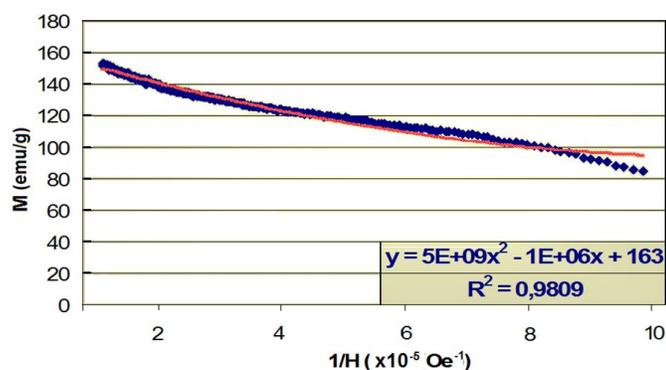


Figura 4.10 : Ajuste de função polinomial aos dados experimentais ( $M, (1/H)$ ) para obtenção dos valores de magnetização de saturação para o composto Pr-0%Cr a 300K. Neste caso, o ajuste forneceu o valor  $M_s = (163 \pm 3)$  emu/g.

Tabela 4.4 - Magnetização de saturação

Amostra	$M_s$ (emu/g)	$R^2$
Pr-0%Cr	$163 \pm 3$	0,980
Pr-0,5%Cr	$173 \pm 4$	0,974
Pr-1%Cr	$154 \pm 2$	0,989
Nd-0,5%Cr	$151 \pm 2$	0,986

Na tabela 4.5 são mostrados valores de alguns parâmetros magnéticos adicionais dos materiais estudados nesse trabalho. Além disso, pode-se perceber a diferença entre os valores de campo coercivo das amostras Pr – 0,5% Cr e Nd – Cr 0,5%, enquanto que, na tabela 4.6, têm-se apresentado os valores das mesmas propriedades para vários outros tipos de materiais magnéticos, inclusive de ímãs permanentes à base de Sm e Co e de Nd-Fe-B [23].

Tabela 4.5 - Propriedades magnéticas para fitas não-tratadas

Amostra	$M_s$ (kG)	$M_r$ (kG)	$M_r/M_s$	$H_c$ (kOe)	$BH_{max}$ (MGOe)
Pr-0%Cr	$15,2 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,1$	0,52	$5,1 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,2$
Pr-0,5%Cr	$16,2 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,2$	0,58	$9,8 \pm 0,1$	$12,7 \pm 0,2$
Nd-0,5%Cr	$14,4 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,2$	0,62	$9,6 \pm 0,1$	$13,3 \pm 0,3$
Pr-1%Cr	$14,1 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,1$	0,59	$12,5 \pm 0,1$	$13,6 \pm 0,3$

Tabela 4.6 - Propriedades magnéticas [23]

Material	$M_r$ (kG)	$H_c$ (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
Ferrita dura 1	3,8	2,4	3,4
Ferrita dura 2	4,0	3,65	4,0
Alnico 5	12,5	0,680	5,5
Alnico 9	11,2	1,375	10,5
SmCo <sub>5</sub>	8,7	8,50	18,0
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	10,7	9,75	26,0
NdFeB 1	10,0	9,6	24,0
NdFeB 2	12,9	12,4	40,0

Ao observar-se a coluna  $M_r/M_s$  da tabela 4.5, nota-se que todos os valores obtidos para esse coeficiente estão acima de 0,5, valor teórico este determinado por Stonner-Wolffarth, o que nos permite concluir que, para todos os ímãs produzidos a partir das amostras citadas nesta tabela, apresentam o comportamento de “exchange-spring” [3]. Já os valores obtidos para o produto energético máximo  $(BH)_{max}$  aumentam, mas são limitados pela magnetização de saturação  $M_s$ . Também, da tabela 4.5, pode-se ver nitidamente o aumento significativo dos valores do campo coercivo  $H_c$  e do produto energético máximo  $(BH)_{max}$  com o aumento da quantidade de Cr.

No que diz respeito à adição de Ti e C em ligas, na tabela 4.7 são apresentados os resultados obtidos por Hirosawa e colaboradores [57] para as ligas com as propriedades magnéticas otimizadas.

Tabela 4.7 - Propriedades magnéticas das ligas magneticamente otimizadas [57].

Liga	$(BH)_{max}$ (MGOe)	$M_r$ (kG)	$H_c$ (kOe)
Nd <sub>9</sub> Fe <sub>73</sub> B <sub>14</sub> Ti <sub>4</sub>	12,9	8,1	9,8
Nd <sub>9</sub> Fe <sub>73</sub> B <sub>12,6</sub> C <sub>1,4</sub> Ti <sub>4</sub>	14,7	8,3	12,3
Nd <sub>7</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>12</sub> C <sub>1</sub> Ti <sub>4</sub>	15,0	8,8	7,8

Na tabela 4.8 são apresentados os valores das propriedades magnéticas de algumas ligas confeccionadas por Ishii e colaboradores [22]. Esses valores mostram a mesma tendência dos resultados obtidos para a liga PrFeB +3%TiC+Cr<sub>1</sub> estudada nesse trabalho.

**Tabela 4.8 - Propriedades magnéticas de algumas ligas Nd<sub>9</sub>Fe<sub>73</sub>B<sub>12,6</sub>C<sub>1,4</sub>Ti<sub>3</sub>M<sub>1</sub> [22].**

Liga	M <sub>r</sub> (kG)	H <sub>c</sub> (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
Nd <sub>9</sub> Fe <sub>73</sub> B <sub>12,6</sub> C <sub>1,4</sub> Ti <sub>3</sub> Nb <sub>1</sub>	8,1	13,2	13,4
Nd <sub>9,4</sub> Fe <sub>75,3</sub> B <sub>11</sub> C <sub>0,3</sub> Ti <sub>3</sub> Cr <sub>1</sub>	8,3	14,1	14,9
Nd <sub>9,3</sub> Fe <sub>71,8</sub> B <sub>14,6</sub> C <sub>0,4</sub> Ti <sub>3</sub> Cr <sub>1</sub>	6,9	20,0	10,1

Comparando os valores obtidos neste trabalho com os valores apresentados nas tabelas 4.3, 4.7 e 4.8, podemos afirmar que as ligas constituídas de Pr – 1%Cr apresentam coercividade e produto energético máximo bastante semelhante ao das ligas confeccionadas por Hiroswawa e colaboradores [57] somente com Ti e C, sem a adição de Cr, enquanto que apresentou um desempenho bastante superior às ligas confeccionadas por Hadjipanayis e colaboradores [49], somente com a adição de Cr e sem Ti. Quando comparada com as amostras produzidas por Ishii e colaboradores [22], ligas com Ti, C e Cr, a amostra Pr-1%Cr apresentou semelhança nos produtos energéticos máximos, mas apresentou uma diferença nos campos coercivos que variaram de 5 a 38% acima do valor obtido apresentado na tabela 4.5.

## 4.2 Caracterização Estrutural

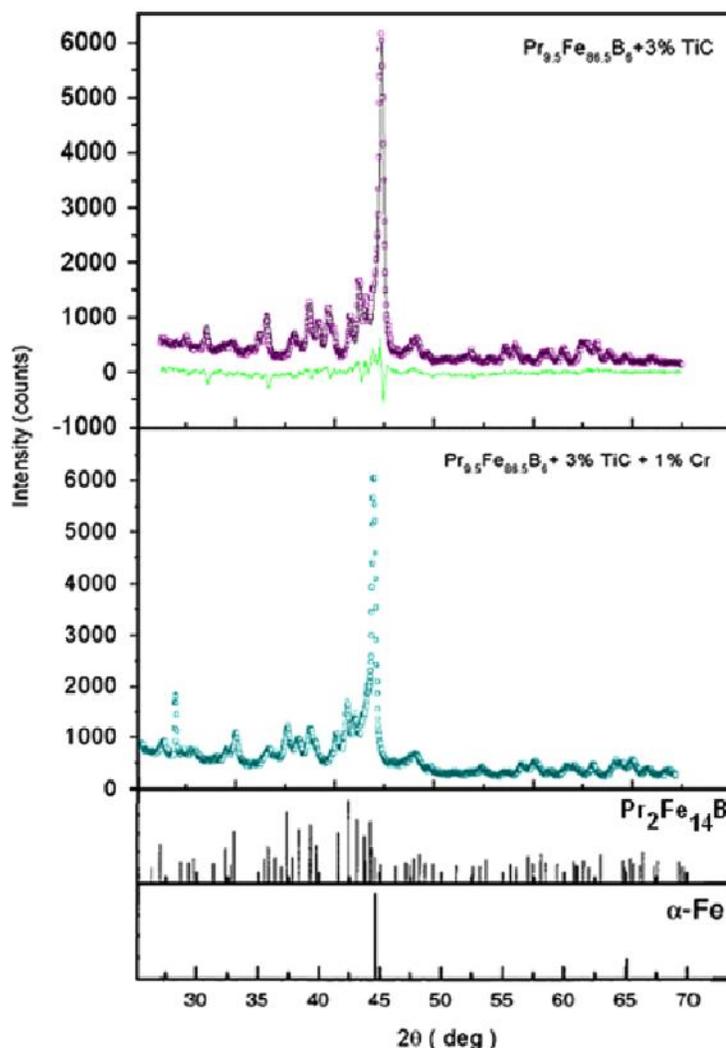
### 4.2.1 Difração de raios X

Para as medidas de difração de raios X, utilizamos o equipamento descrito na seção 3.3.1 do capítulo 3, usando um porta amostra especial de silício. Este porta amostra não

apresenta qualquer pico de difração, motivo pelo qual este também é conhecido como “zero-background sample holder” (porta amostra que apresenta padrão de difração nulo).

O difratograma de raios X da amostra Pr-0%Cr, obtido com radiação Cu  $K\alpha$ , é apresentado na figura 4.11. Em [56], uma análise Rietveld, realizada utilizando-se o programa DBWS, foi feita na amostra Pr-0%Cr para determinar as fases presentes e suas proporções em massa. A diferença entre o espectro medido e o calculado é mostrada na parte superior da figura 4.11. Essa amostra possui duas fases,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (68% em massa) com parâmetros de rede  $a = 0,881$  nm e  $c = 1,222$  nm e  $\alpha\text{-Fe}$  (32% em massa) com parâmetro de rede  $a = 0,228$  nm [56]. O espectro da amostra Pr-1%Cr também é apresentado na figura 4.11, juntamente com os espectros de referência das fases  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\alpha\text{-Fe}$ .

A grande semelhança entre os dois espectros apresentados sugere que as fases dominantes em Pr - 1%Cr também são  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\alpha\text{-Fe}$ . Pelo fato dos átomos de Fe e Cr terem quase o mesmo tamanho, não seria fácil detectar a presença de pequenas quantidades de Cr nas fases  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\alpha\text{-Fe}$ . Usando a equação de Sherrer, estimamos o tamanho das nanopartículas em Pr-0%Cr a partir das larguras dos picos de Bragg, obtendo 30 nm e 34 nm para  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\alpha\text{-Fe}$ , respectivamente, sem ser feita a correção de alargamento instrumental. Para Pr-1%Cr, os valores obtidos eram aproximadamente 10% menores. Por outro lado, as larguras dos picos não foram corrigidas por alargamento instrumental. Os tamanhos de grão obtidos da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) são muito maiores, conforme será visto no tópico 4.2.3. Um resultado interessante e que pode ser usado como comparativo foi o obtido por Murakami e colaboradores [61], onde foram produzidas ligas pobres em terra-rara, na estequiometria  $\text{Pr}_{4,5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18,5}$ , produzidas também por melt spinning e, então, tratadas termicamente por flash annealing e por tratamentos convencionais para a produção de material magnético nanocristalino.



**Figura 4.11 :** (Acima) difratograma da amostra Pr-0%Cr com análise Rietveld; (abaixo) difratograma da amostra Pr-1%Cr.

Esses materiais foram estudados por medidas magnéticas, difração de raios X e de nêutrons, sendo que, os resultados obtidos na medida da temperatura Curie mostraram que as fases presentes no material são  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ . As análises de Rietveld dos difratogramas de raios X e de nêutrons mostraram que as fases principais deste material são  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\text{Fe}_3\text{B}$ , sendo o  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (a fase magneticamente dura) a fase majoritária ( $\approx 60\%$  massa). Em [56], foi observado que em ligas ricas em terra rara, da composição  $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6 + 3\% \text{TiC}$ , também produzidas por melt spinning, como resultados do refinamento pelo ajuste

de Rietveld que há, também, uma maior formação da fase magnética dura  $\phi$  ( $\approx 70\%$  massa) do que da fase magnética mole  $\alpha$ -Fe ( $\approx 30\%$  massa).

#### 4.2.2 Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer, obtido em 300 K para a amostra Pr-0%Cr é apresentado na figura 4.12. Na parte superior desta figura, apresenta-se um ajuste do espectro de Pr-0%Cr em termos dos espectros conhecidos de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\alpha$ -Fe [56]. Um ajuste do mesmo tipo foi feita pela Profa. Regina Keiko Murakami para o espectro da amostra Pr-1%Cr, apresentado na figura 4.13 e, a partir disto, foi possível determinar os campos hiperfinos para ambas as composições. Os resultados para os campos hiperfinos obtidos por essa análise encontram-se na tabelas 4.9 e 4.10.

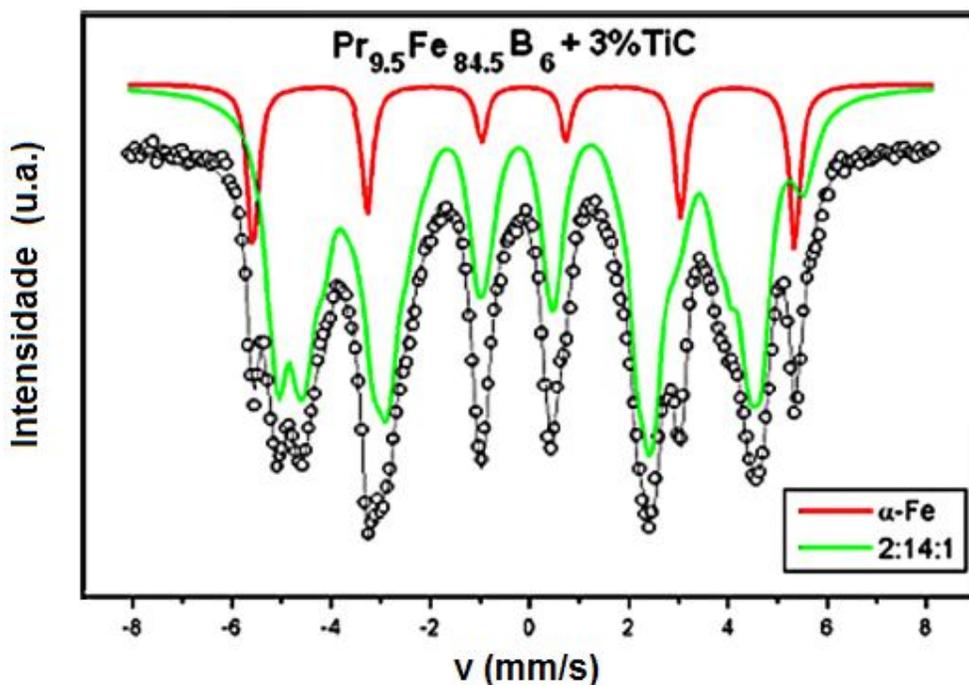


Figura 4.12 : Espectro mössbauer da amostra Pr-0%Cr [56].

Para a fase magneticamente dura,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , os campos hiperfinos de Pr-1%Cr são reduzidos em relação aos de Pr-0%Cr, enquanto a redução é muito pequena para a fase  $\alpha\text{-Fe}$ . A análise dos espectros Mössbauer sugere que a amostra é 91% em massa da fase dura e 9% em massa de  $\alpha\text{-Fe}$ .

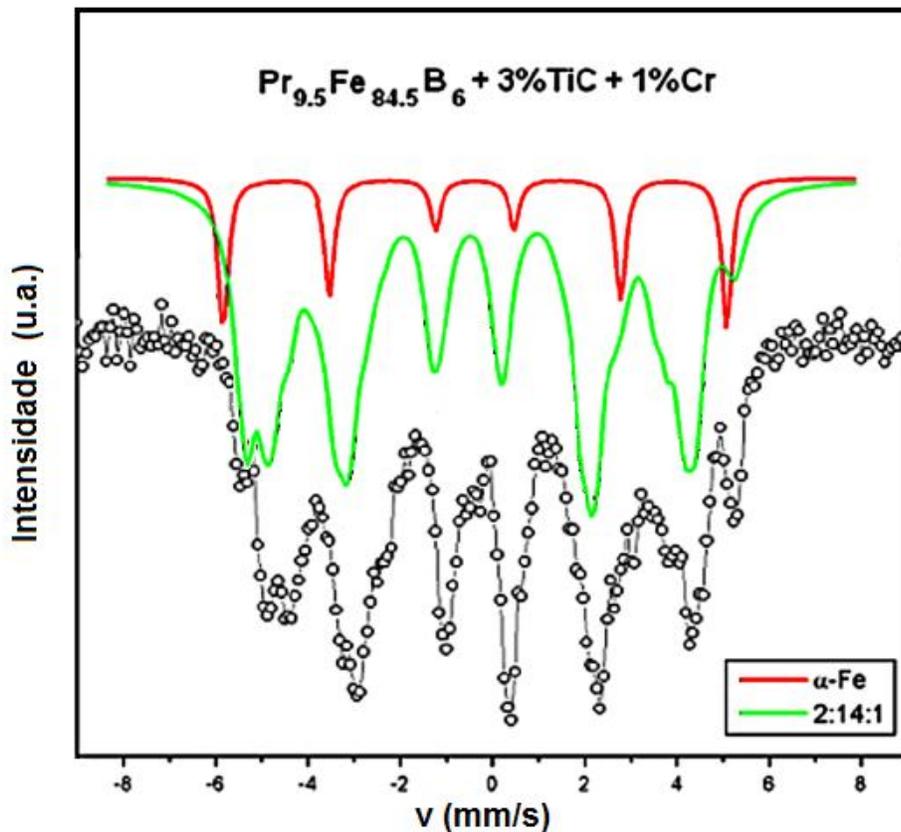


Figura 4.13 : Espectro mössbauer da amostra Pr-1%Cr.

Anteriormente, foi realizado um estudo de espectroscopia Mössbauer [32] em nanocompósitos de  $\text{NdFeB}$ , pobres em Nd e dopados com Cr. Estes materiais não continham Ti-C e as fases dominantes eram  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Constatou-se que o Cr não entrou nas fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ou  $\alpha\text{-Fe}$ , mas reduziu o campo hiperfino de  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Nesses materiais, o campo coercivo aumentou com a adição de Cr, embora a temperatura de Curie e a magnetização de  $\text{Fe}_3\text{B}$  tenham sido reduzidas. Sugeriu-se que o aumento no campo coercivo resultou do

aumento na quantidade de fase dura com a adição de Cr. Barra-Barrera e colaboradores [46] realizaram um estudo de Mössbauer nas ligas  $\text{Pr}_{4,5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18,5}$  e  $\text{Pr}_5\text{Fe}_{74}\text{Cr}_3\text{B}_{18}$ , produzidas por “melt-spinning” e tratadas via “flash annealing” e por tratamentos convencionais. Os resultados das análises realizadas mostram a presença de três fases:  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  and  $\alpha\text{-Fe}$ . O espectro Mössbauer foi analisado através da superposição dos espectros conhecidos das fases presentes na amostra e, do espectro, conclui-se que os átomos de Cr se alojam, preferencialmente, na fase  $\text{Fe}_3\text{B}$  e os campos hiperfinos de cada fase foram obtidos por análise espectral, bem como a quantidade relativa de cada fase. No presente caso, a dopagem com Cr reduz o campo hiperfino da fase dura,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , e reduz a magnetização do nanocompósito.

**Tabela 4.9 - Campos hiperfinos (T) para  $\alpha\text{-Fe}$ .**

	Sítio	Pr – 0%Cr	Pr – 1%Cr
$\alpha\text{-Fe}$	Único	33,6	33,3

**Tabela 4.10 - Campos hiperfinos (T) para  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .**

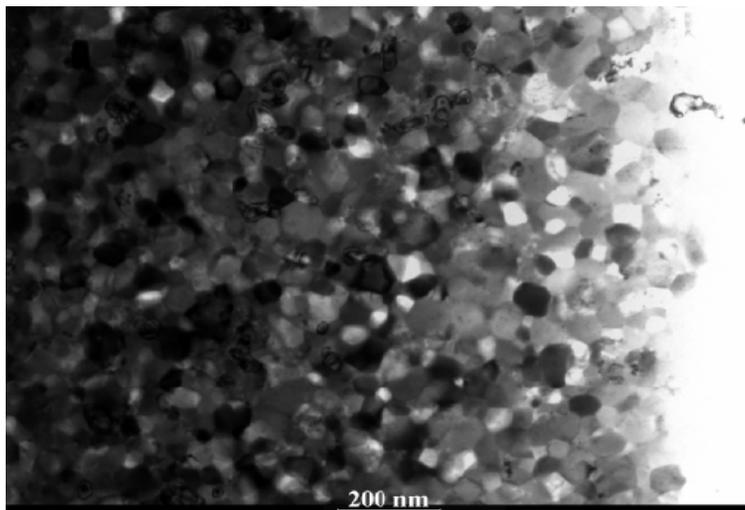
	sítio	Pr – 0%Cr	Pr – 1%Cr
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1	29	28,7
	2	28,6	26,3
	3	33,1	32
	4	25,3	22,9
	5	22,1	20,4
	6	23,8	17,9

Os resultados da espectroscopia Mössbauer indicam que a quantidade da fase dura não variou com a adição de Cr e indicam, também, que o Cr entrou na fase 2:14:1 em virtude da grande alteração dos valores dos campos hiperfinos ocorridos para amostras com 1% de Cr quando comparadas com as sem Cr. Portanto, uma possibilidade de como os valores reduzidos do campo hiperfino e da magnetização possam levar a um aumento do campo

coercivo é de que ocorrência de uma redução no valor de  $M_s$  possa levar a um aumento do  $H_c$ , uma vez que  $H_n$  é o limite superior para  $H_c$ .

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para examinar a microestrutura dos materiais produzidos. Na figura 4.14 é apresentada uma imagem típica para a amostra Pr-1%Cr, produzida no microscópio Tecnai G2 Spirit de 120 kV (sem EDS), na Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do INMETRO. A amostra observada foi preparada por Suzana Peripolli com um DualBeam FIB (focused-ion-beam) e esta imagem foi analisada por Lincoln S. Gomes com o software AnalySIS para determinar os tamanhos de grão da amostra.

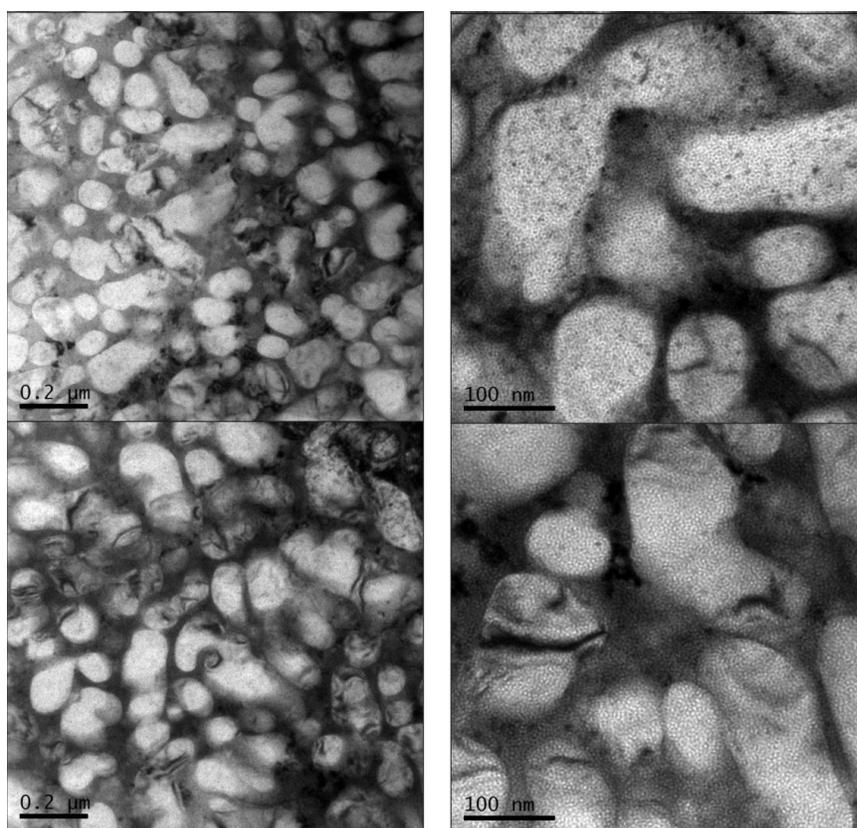


**Figura 4.14** : Micrografia TEM para uma amostra de Pr – 1%Cr

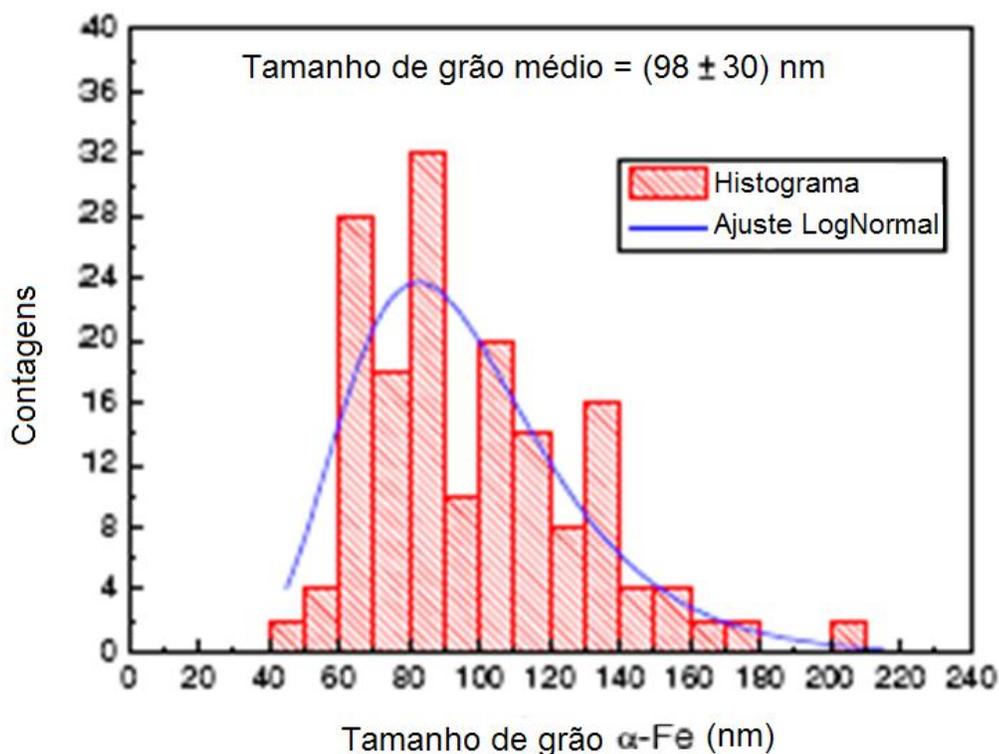
Para a liga analisada, o tamanho médio de grão é 99 nm com um desvio padrão de 40 nm. O resultado correspondente para Pr-0%Cr, a título de comparação, é 47 nm com desvio padrão de 32 nm [56]. Porém, este resultado obtido no INMETRO não pode ser considerado conclusivo, pois não foi possível identificar os grãos constituintes da amostra uma vez que o

microscópio eletrônico de transmissão utilizado na análise do material não permite análise por energia dispersiva de raios X (EDS).

Então, uma nova observação com microscópio eletrônico de transmissão (TEM), mas com EDS foi realizada em um microscópio eletrônico JEOL 2010 operando em 200 kV no CME (UFRGS), pelo Dr. Shay Reboh e pelo Professor Paulo Fichtner. A amostra analisada foi preparada por “mechanical grinding” (desgaste mecânico) e apresenta diversas microestruturas. A microestrutura dominante contém grãos grandes de  $\alpha$ -Fe “imersos” em uma fase intergranular de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Foi observada uma variedade grande de tamanhos de grão. Na figura 4.15 é apresentada uma imagem da microestrutura, sendo que as partes claras são  $\alpha$ -Fe e a parte escura possui, praticamente, praseodímio e ferro como constituintes da fase intergranular. Nessa região foi encontrado um padrão para a microestrutura do material. Um segundo resultado da análise está apresentado na figura 4.16 na forma de histograma.



**Figura 4.15 :** Imagem da região 1 da amostra de Pr – 1%Cr, com grãos de  $\alpha$ -Fe da ordem de 100 nm.



**Figura 4.16 :** Histograma dos tamanhos de grão obtido via TEM para a amostra de Pr – 1%Cr.

Notamos que os resultados obtidos em ambas as análises via microscopia eletrônica de transmissão, os valores para os tamanhos médio de grão são muito maiores do que os valores calculados anteriormente a partir das larguras dos picos de Bragg, indicando a importância de se levar em conta o fator de alargamento instrumental nas medidas de difração de raios X. Considerando os valores elevados dos desvios padrão, as diferenças entre os resultados obtidos em ambas as análises via TEM não são significativas. Em todo caso, não é usual encontrar um aumento no tamanho de grão associado a um aumento no campo coercivo, como pode ser observado na figura 4.18. Na figura 4.17 é apresentado um esquema que mostra como o tamanho de grão influencia na variação do campo coercivo de uma partícula de diâmetro médio  $D$ , para ímãs monodomínio ou de domínio simples (SD), multidomínio (MD) e para superparamagnetos (SP) [23] e, na figura 4.18, é apresentada a variação da coercividade com o tamanho de grão em alguns materiais magnéticos bem conhecidos [23].

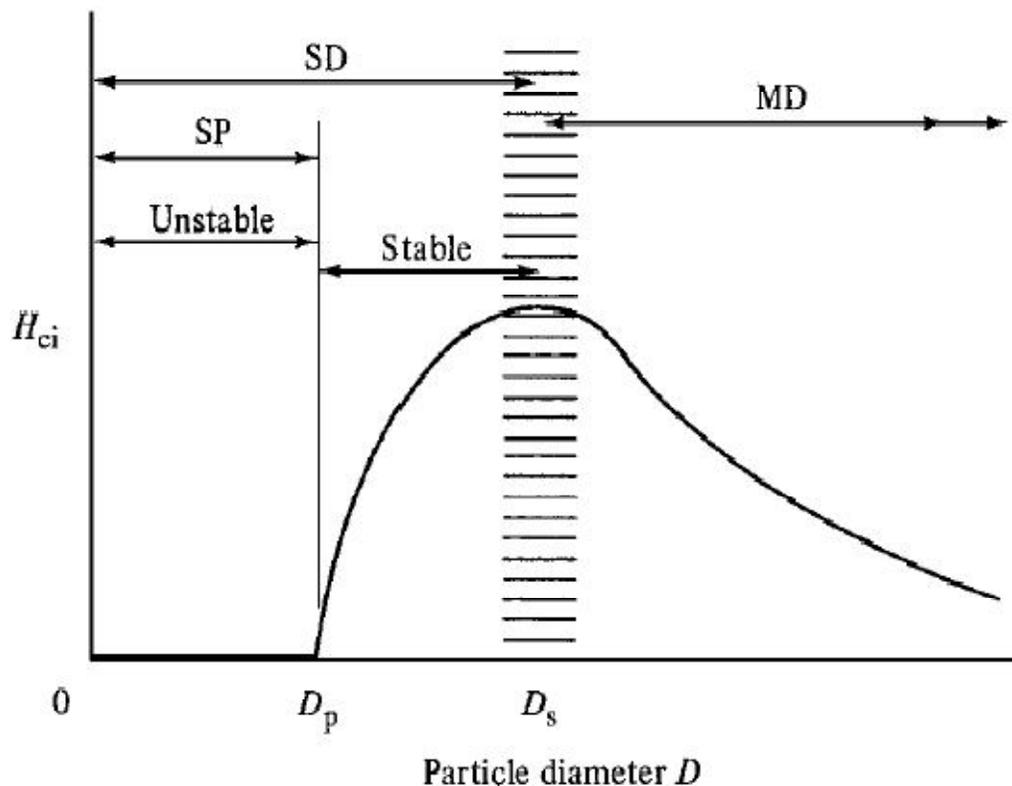
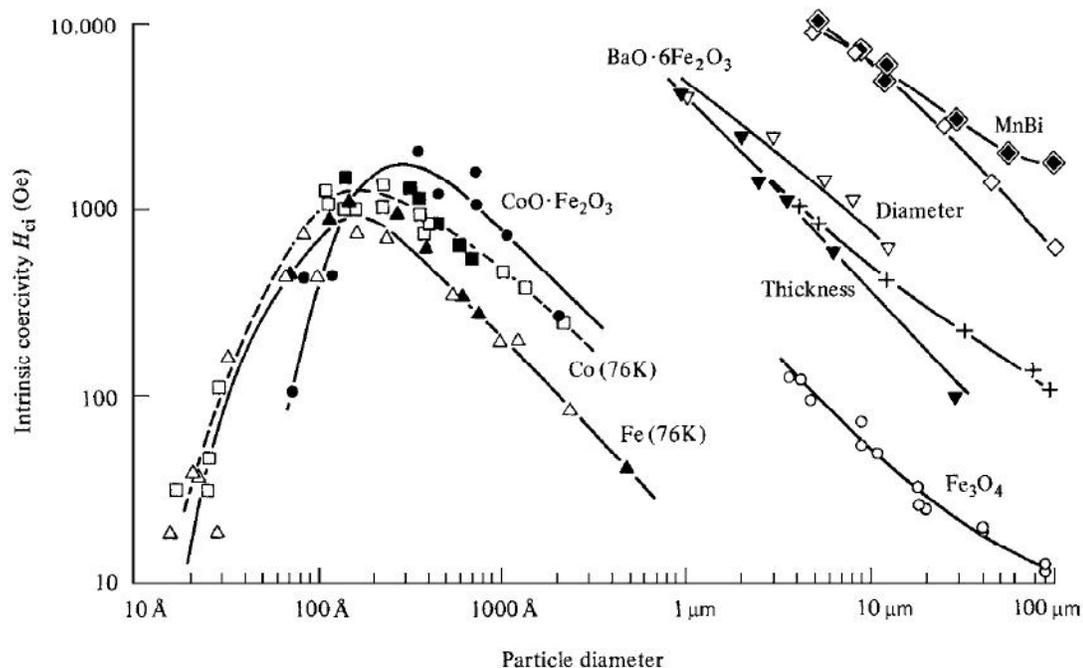


Figura 4.17 : Variação do campo coercivo com o diâmetro médio  $D$  das partículas [23].

Em nosso caso, temos ímãs onde as partículas são uma mistura de partículas monodomínio e multidomínio, pois partículas de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , da ordem de 100 nm, são monodomínio [36] e as de  $\alpha\text{-Fe}$  são multidomínio, da ordem de 30 nm. Portanto, a estrutura do nosso material é muito complexa e não pode ser comparada diretamente a modelos simples como o apresentado na figura 4.17.



**Figura 4.18 :** Variação do campo coercivo com o diâmetro médio  $D$  das partículas de alguns materiais magnéticos conhecidos [23].

Entretanto, algo que deve ser discutido são os resultados propostos por Hirosawa [57] para amostras pobres em terras-raras, constituídas pela fase  $\phi$  com  $Fe_3B$ . Nestas amostras, Hirosawa propôs que a fase magneticamente dura seria constituída pelos maiores grãos, enquanto que a fase magneticamente mole, ou seja, o  $Fe_3B$  seria a matriz na qual os grãos do material da fase  $\phi$  estariam imersos, conforme esquema mostrado na figura 4.19 (a). No caso dos materiais estudados nesse trabalho, ricos em terra-rara, que formam fase  $\phi$  e  $\alpha$ -Fe tem-se exatamente o oposto. A figura 4.15 e as análises do material por EDS mostram que a matriz é constituída, basicamente, por Pr e Fe, enquanto que os grãos maiores são constituídos por  $\alpha$ -Fe, ou seja, situação semelhante à ilustrada na figura 4.19 (b) e tratada teoricamente por Skomski e Coey [36].

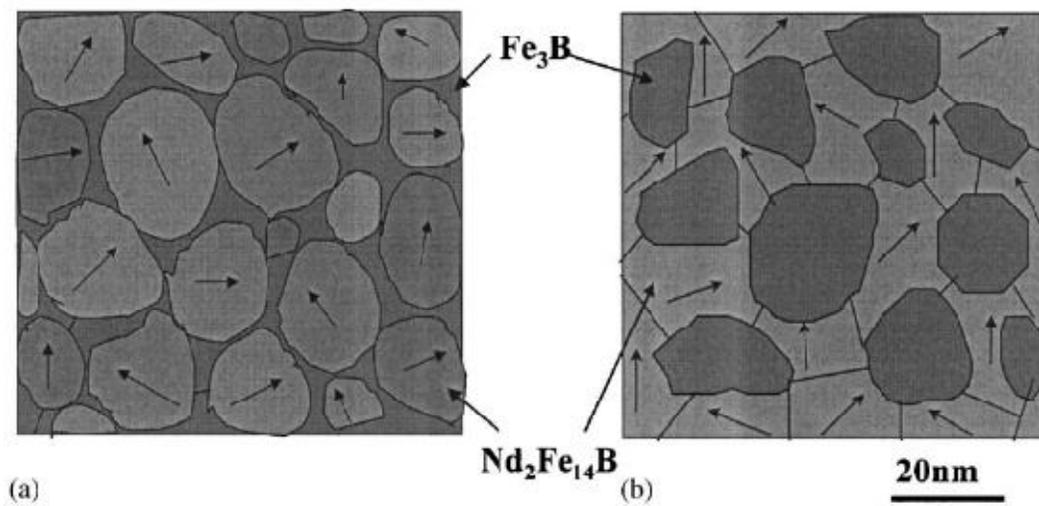


Figura 4.19 : (a) Estrutura esquemática do nanocompósito magnético à base de fase  $\phi$  com  $\text{Fe}_3\text{B}$ . (b) Representação esquemática das direções de magnetização dos grãos da fase  $\phi$  [57].

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, um material magnético nanocristalino a base de PrFeB foi obtido e apresentou boas propriedades para um material adequado à fabricação de um ímã permanente nanocristalino. Este material consiste de fitas metálicas que foram obtidas via solidificação rápida a partir de ligas com composição  $(\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6)_{0,97-x}+(\text{TiC})_{0,03}+\text{Cr}_x$ , para  $x=0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01$  e  $(\text{Nd}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6)_{0,97-x}+(\text{TiC})_{0,03}+\text{Cr}_x$ , para  $x=0,005; 0,01$ . O maior valor do campo coercivo foi obtido para Pr-1%Cr ( $H_c = 12,5$  kOe), enquanto o valor para Pr-0%Cr é bem menor ( $H_c = 5,1$  kOe). Notamos que o Cr tem um efeito benéfico sobre os nanocompósitos contendo somente titânio e carbono, pois o nanocompósito contendo Cr apresenta um significativo aumento no campo coercivo, em torno de 34%. Tratamentos térmicos de 3 minutos foram realizados nas amostras e não provocaram qualquer tipo de aumento nos seus campos coercivos. No que diz respeito aos parâmetros magnéticos das amostras, pode-se perceber um pequeno aumento (em torno de 2%) no valor do campo coercivo da amostra Pr - 0,5% Cr em relação à amostra Nd - Cr 0,5%, além de o coeficiente  $M_r/M_s$  de todas as amostras estudadas estarem acima de 0,5, o que nos permite concluir que todos os ímãs confeccionados apresentam comportamento “exchange-spring”. No que diz respeito ao produto energético máximo, têm-se que o mesmo aumenta com o aumento do percentual de Cr na amostra, mas esse aumento é limitado pela remanência.

Sobre a difração de raios X, notou-se uma grande semelhança entre os difratogramas das amostras Pr - 0%Cr e Pr - 1%Cr, o que sugere que as fases dominantes em Pr - 1%Cr também são  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\alpha\text{-Fe}$ . Usando a equação de Scherrer, estimamos o tamanho das nanopartículas em Pr-0%Cr a partir das larguras dos picos de Bragg, obtendo 30 nm e 34 nm para  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\alpha\text{-Fe}$ , respectivamente, sem ser feita a correção de alargamento instrumental. Para Pr-1%Cr, os valores obtidos foram aproximadamente 10% menores. Tamanhos de grão

obtidos da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras Pr – 1%Cr são muito maiores, com grãos de  $\alpha$ -Fe de tamanho médio 98 nm com desvio padrão de 30 nm, valores totalmente diferentes daqueles obtidos pela equação de Scherrer. De qualquer forma, não é usual encontrar um aumento no tamanho de grão associado com um aumento no campo coercivo. Outro fato interessante obtido através da microscopia eletrônica de transmissão nas amostras Pr – 1%Cr é o fato de que, neste caso, a microestrutura dominante contém grãos grandes de  $\alpha$ -Fe, imersos numa matriz constituída de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (fase  $\phi$ ), exatamente o contrário da teoria proposta por Hirosawa e colaboradores [57] para ligas pobres em Nd e ricas em B, em que a fase magneticamente dura seria constituída por grãos maiores e a matriz seria constituída pelo material magneticamente mole.

Em relação à espectroscopia Mössbauer, um ajuste foi feito para o espectro da amostra Pr-1%Cr, em termos dos espectros conhecidos de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\alpha$ -Fe e, a partir disto, foi possível determinar os campos hiperfinos para ambas as composições. Para a fase magneticamente dura,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , os campos hiperfinos de Pr- 1%Cr são reduzidos em relação aos de Pr-0%Cr, enquanto a redução é muito pequena para a fase  $\alpha$ -Fe. A análise dos espectros Mössbauer sugeriu que a amostra é 91% em massa da fase dura e 9% em massa de  $\alpha$ -Fe.

A seguir, serão apresentados alguns tópicos possíveis de serem explorados em trabalhos futuros:

- Determinação de *recoil curves*: A determinação de *recoil curves* a partir das curvas M x H obtidas em campos de -90 a 90 kOe, de amostras magneticamente acopladas e magneticamente desacopladas, nas composições Pr-0%Cr, Pr-0,5%Cr, Pr-1,0%Cr, Nd-0%Cr e Nd-0,5%Cr traz informações da intensidade das interações magnéticas entre as fases presentes na amostra;

- Fazer ajustes teóricos ao modelo de Stoner-Wolffarth, incluindo interações na aproximação de campo médio (modelo Callen-Liu-Cullen: CLC) [62,63] nas curvas  $M \times H$ , a partir dos dados obtidos para o primeiro quadrante da curva de desmagnetização das ligas Pr-0%Cr, Pr-0,5%Cr, Pr-1,0%Cr, Nd-0%Cr e Nd-0,5%Cr. Estes ajustes teóricos, utilizando o modelo CLC, fornecem valores teóricos de  $M_s$ , campo de anisotropia  $H_a$  e uma estimativa do campo médio de interação;
- Realização de mais estudos nas amostras Pr-1,0%Cr na tentativa de propor uma explicação para o fato de termos grãos nanométricos considerados grandes e curvas de histerese que mostram um comportamento de material “exchange-spring”, e na tentativa, também, de propor uma explicação para termos um aumento substancial no valor do campo coercivo das amostras Pr-1,0%Cr com o aumento substancial, também, do tamanho de grão do ímã.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Kittel, *Phys. Rev.*, 70 (11-12), (1946) pag. 965–971.
- [2] L. Néel, *Compt. Rend.*, 224 (21), (1947) pag. 1488–1490.
- [3] E. C. Stoner e E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. Roy. Soc. – series A: Math. and Phys. Sciences*, 240 (826), (1948) pag. 599–642.
- [4] E. P. Wohlfarth, *J. App. Phys.*, 29 (3), (1958) pag. 595–596.
- [5] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag e J. J. Becker, *J. Appl. Phys.*, 38 (3), (1967) pag. 1001–1002.
- [6] M. F. Campos, F. J. G. Landgraf, N. H. Saito, S. A. Romero, A. C. Neiva, F. P. Missell, E. V. Obrucheve, B. V. Jalnin, E. de Moraes e S. Gama, *J. Appl. Phys.*, 84 (1), (1998) pag. 368–373.
- [7] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto e Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, 55 (6), (1984) pag. 2083–2087.
- [8] K. H. J. Buschow, *Mat. Sci. Repts.*, 1 (1), (1986) pag. 1–63.
- [9] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee e F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.*, 55 (6), (1984) pag. 2078–2082.
- [10] H. Kronmüller, K. D. Durst e M. Sagawa, *J. Magn. Magn. Mater.*, 74 (3), (1988) pag. 291–302.
- [11] R. K. Murakami. Propriedades magnéticas e estruturais de Pr-Fe-B nanocristalino obtido via “Flash Annealing”. Tese de Mestrado, IFUSP, 1999.
- [12] R. W. McCallum, A. M. Kadin, G. B. Clemente e J. E. Keem, *J. Appl. Phys.*, 61 (8), (1987) pag. 3577–3579.
- [13] E. F. Kneller e R. Hawig, *IEEE Trans. Mag.*, 27 (4), (1991) pag. 3588–3600.
- [14] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies e M. Leonowicz, *J. Magn. Magn. Mater.*, 101 (1-3), (1991) pag. 360–362.
- [15] R. Coehoorn, D. B. de Mooji, J. P. W. B. Duchateau e K. H. J. Buschow, *Journal de Physique*, 49 C8–part I, (1988) pag. 669–670.
- [16] M. V. P. Altoé, C. E. Echer e G. Thomas, *Nanostructured Mater.*, 8 (1), (1997) pag. 19–28.
- [17] J. Ding, Y. Liu, P. G. McCormick e R. Street, *J. Magn. Magn. Mater.*, 123 (3), (1993) pag. L239–L242.
- [18] M. V. P. Altoé, M. S. Lancarotte, H. R. Rechenberg, F. P. Missell e J. M. González, *IEEE Trans. Magn.*, 31 (6), (1995) pag. 3614–3616.

- [19] V. Villas-Boas, S. A. Romero e F. P. Missell, in *Proceedings do Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys* (editado por F. P. Missell, V. Villas-Boas, H. R. Rechenberg e F. J. G. Landgraf) (World Scientific, Singapore, 1995), pag. 31.
- [20] V. Villas-Boas, S. A. Romero e F. P. Missell, *J. Appl. Phys.*, 81 (8), (1997) pag. 4434–4436.
- [21] S. Hirosawa, H. Kanekiyo e M. Uehara, *J. Appl. Phys.*, 73 (10), (1993) pag. 6488–6490.
- [22] R. Ishii, T. Miyoshi, H. Kanekiyo, and S. Hirosawa, *Intermag 2006 digest* HF-03.
- [23] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1972).
- [24] J. Frenkel e J. Dorfman, *Nature* 126, 274 (1930).
- [25] W.D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2000.
- [26] R. A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials – Structure and Properties* (Academic Press Inc., San Diego, California, 1994).
- [27] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/HFrame.html>
- [28] D. Givord, J. M. Moreau, P. Tenaud, *Solid State Commun* 50 303, 1985.
- [29] A.L. Brandl. Propriedades magnéticas de sistemas nanocristalinos. Tese de Doutorado, IFGW – UNICAMP, 2004.
- [30] G. B. Clemente, J. E. Keem e J. P. Bradley, *J. Appl. Phys.*, 64 (10), (1988) pag. 5299–5301.
- [31] G. Bertotti, in *Physics of Magnetic Materials*, edited by W. Gorzkowski, H. K. Lachowicz, and H. Szymczak (World Scientific, Singapore, 1986)
- [32] T. Hinomura, S. Nasu, H. Kanekiyo, M. Uehara, S. Hirosawa, “Mossbauer study on magnetic properties of Cr-added Nd-Fe-B nanocrystalline composite”, *Hyperfine Interactions*, vol. , pp. 189-192, 1998.
- [33] D. Eckert, K.H. Müller, A. Handstein, J. Schneider, R. Grössinger e R. Krewnka, *IEEE Trans. on Magn.*, 26 (5), (1990) pag. 1834–1836.
- [34] H. A. Davies, A. Manaf e R. A. Buckley, *J. Magn. Magn. Mater.*, 128 (3), (1993) pag. 302–306.
- [35] L. Withanawasam, G. C. Hadjipanays e R. F. Krause, in *Proc. 4th Int. Workshop on Non-Crystalline Solids* (editado por M. Vazquez e W. S. A Hernando) (Singapore, 1995), pag. 311–324.
- [36] R. Skomski e J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B*, 48 (21), (1993) pag. 15.812– 15.816.
- [37] J. W. F. Brown, *Rev. Mod. Phys.*, 17 (1), (1945) pag. 15–19.

- [38] S. Shtrikman e D. Treves, *Magnetism*, volume III (G. T. Rado and H. Suhl. New York: Academic, 1963).
- [39] H. Fukunaga e H. Inoue, *J. Appl. Phys.*, 31 part I (5A), (1992) pag. 1347–1352.
- [40] T. Schrefl, R. Fischer, J. Fidler e H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.*, 76 (10), (1994) pag. 7053–7058.
- [41] T. Schrefl e J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mat.*, 158, (1996) pag. 331–335.
- [42] T. S. e J. Fidler, *J. Appl. Phys.*, 79 (8), (1996) pag. 6458–6463.
- [43] R.W. McCallum, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 292, pp. 135-142, 2005.
- [44] M. Uehara, T.J. Konno, H. Kanekiyo, S. Hirosawa, K. Sumiyama K. Suzuki, *J. Magn. Magn. Mater* 177-181 (1998) 997.
- [45] A. D. Barra-Barrera, R. K. Murakami, V. Villas-Boas, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 226-230, pp. 1455, 2001.
- [46] A. D. Barra-Barrera, R. K. Murakami, C. S. Partiti, V. Villas-Boas, “Mössbauer study of nanocrystalline PrFeB and PrFeCrB alloys”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 226-230, pp. 1426-1427, 2001.
- [47] G. Y. Merkulova, L. Margulies, K. W. Dennis e R. W. McCallum, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4738.
- [48] M. J. Kramer, C. P. Li, K. W. Dennis, R. W. McCallum, C. H. Sellers, D. J. Branagan, L. H. Lewis e J. Y. Wang, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 6631.
- [49] M. Daniil, Y. Zhang, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, D. J. Sellmyer, “Effect of grain growth inhibitors on the hysteresis properties of Nd<sub>10</sub>Fe<sub>82</sub>C<sub>6</sub>B<sub>2</sub> melt-spun alloys”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 38, pp. 2973-2975, September, 2002.
- [50] D. J. Branagan and R. W. McCallum, *J. Alloys Compd.* 230 (1995) 67.
- [51] H. W. Chang, C. H. Chiu, and W. C. Chang, “Magnetic property enhancement of melt-spun Pr<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub> ribbons with dilute Ti substitution”, *Appl. Phys. Letters*, vol. 82, pp. 4513-4515, 23 June, 2003.
- [52] D. J. Branagan, M. J. Kramer, and R. W. McCallum, “Transition metal carbide formation in the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B system and potential as alloying additions”, *J. Alloys Compd.*, vol. 244, pp. 27-39, 1996.
- [53] S. Hirosawa and H. Kanekiyo, “Nanostructure and magnetic properties of chromium-doped Fe<sub>3</sub>B-Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B exchange-coupled permanent magnets”, *Mat. Sci. Eng.*, vol. A217, pp. 367-370, 1996.
- [54] M. J. Kramer, C. P. Li, K. W. Dennis, R. W. McCallum, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 4459.

- [55] R. K. Murakami, H. R. Rechenberg, V. Villas-Boas, R. W. McCallum, “(Pr,Nd)-Fe-B nanocrystalline magnetic materials with TiC additions”, *J. Appl. Phys.* vol. 99, pp. 08B501-08B503, 2006.
- [56] R. K. Murakami. Novos materiais magnéticos para ímãs de alta performance. Tese de Doutorado, IFUSP, 2005.
- [57] S. Hirose, H. Kanekiyo, T. Miyoshi, “Unusual effects of Ti and C additions on structural and magnetic properties of Nd-Fe-B nanocomposite magnets in a B-rich and Nd-poor composition range”, *J. Magn. Magn. Mater.* vol. 281, pp. 58-67, 2004.
- [58] www.alfa.com
- [59] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* 11,102-113, 1978.
- [60] G. Vandergrift, B. Fultz (July 1998). "The Mössbauer effect explained". American Journal of Physics. **66** (7): 593–596.
- [61] R. K. Murakami, V. Villas-Boas, M. Chen, B. W. Yelon, “Structural and magnetic properties of the exchange-coupled PrFeB alloys”, *J. Appl. Phys.* , vol. 87, pp. 6582-6584, 2000.
- [62] E. C. Stoner e E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 240A (1948) 599.
- [63] E. Callen, Y.J. Liu, J.R. Cullen, *Phys. Rev. B* 16 (1) (1977) 263.
- [64] V.C. De Franco, R.K. Murakami, H.R. Rechenberg, T. Yonamine, F.P. Missell, V. Villas-Boas, “Effect of TiC and Cr additions on magnetic properties of nanocrystalline (Pr,Nd)FeB alloys”, *IEEE Trans. Magn.*
- [65] J.F. Liu, Y. Ding, Y. Zhang, D. Dimitar, F. Zhang and G.C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **85**, (1999) 5660.
- [66] M. F. de Campos, A. C. Neiva, S. A. Romero, R. K. Murakami, H. R. Rechenberg, and F. P. Missell, *IEEE Trans. Magn.* **42** (2006) 3770.
- [67] M. F. de Campos, A. C. Neiva, S. A. Romero, H. R. Rechenberg, and F. P. Missell, *J. Alloys Compd.* **403** (2005) 329.
- [68] M.J. Kramer, L.H. Lewis, L.M. Fabietti, Y. Tang, W. Miller, K.W. Dennis, R.W. McCallum, *J. Magn. Magn. Mater.* vol. 241, pp.144–155, 2002.
- [69] C.H. Chiu, H.W. Chang, W.C. Chang . *J. Magn. Magn. Mater.* vol. 282, pp.186–192, 2004.
- [70] W.Y. Zhanga, C.H. Chiub, L.C. Zhanga, K. Biswasc, H. Ehrenbergd, W.C. Changb, J. Eckerta. *J. Magn. and Magn. Mater.* vol.308, pp. 24–27, 2007.
- [71] R. K. Murakami, H. R. Rechenberg, A. C. Neiva, F. P. Missell, V. Villas-Boas, “Effect of Ti and C additions on structural and magnetic properties of (Pr,Nd)-Fe-B nanocrystalline magnetic materials”, *J. Magn. Magn. Mater.*, aceito para publicação.

[72] R. Skomski, J. M. D. Coey. *IEEE transactions on magnetics*, vol. 29, no. 6, november 1993, pp. 2860-2862