

**Estudo de fases do sistema Fe-Co-Nb  
e correlações de suas propriedades  
estruturais e magnéticas**

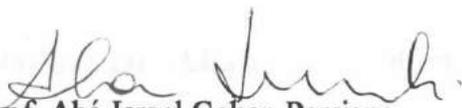
**Maria de Fátima Satuf Rezende**



Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Física

A presente dissertação, intitulada "Estudo de Fases do Sistema Fe-Co-Nb e Correlações de suas Propriedades Estruturais e Magnéticas", de autoria de Maria de Fátima Satuf Rezende submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 19 de outubro de 1995.

Belo Horizonte, 19 de outubro de 1995

  
Prof. Abá Israel Cohen Persiano  
Orientador da Candidata  
Presidente da Comissão  
Departamento de Física-UFMG

  
Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo  
CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

  
Prof. Hélio Chacham  
Departamento de Física - UFMG

  
Prof. Luiz Orlando Ladeira  
Departamento de Física - UFMG

***ESTUDO DE FASES DO SISTEMA Fe-Co-Nb E CORRELAÇÕES DE SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS***

**Maria de Fátima Satuf Rezende**

**Orientador: Dr. Aba Israel Cohen Persiano**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.**

**outubro/1995**

## *Agradecimentos*

---

Ao Prof. Dr. Aba Israel Cohen Persiano, pela orientação segura e dedicada e pela confiança que depositou em mim;

Ao Prof. Dr. Ronaldo Alípio Mansur, pelas primeiras instruções sobre espectroscopia Mössbauer;

Ao colega e amigo José Domingos Ardisson por sua valiosa colaboração em várias etapas deste trabalho;

Aos estudantes de iniciação científica Valdir Honório Freire e André Martins de Lacerda, que participaram deste trabalho;

Às grandes amigas Márcia de Souza Fileto e Maria da Conceição Machado pelas palavras de incentivo;

Aos meus pais e aos meus filhos pelo carinho e compreensão;

Ao Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies (DF-UFG), especialmente ao Prof. Dr. Hans-Dieter Pfannes, que propiciou a execução de grande parte deste trabalho;

Ao CDTN e em particular à Sra. Selma S. C. Silva e ao Sr. A. P. Santiago, pelo apoio na preparação das amostras metalográficas e na micrografia óptica.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica (UFG), em especial ao Prof. Dagoberto Brandão Santos e à técnica Patrícia Mara de Azevedo, pela colaboração na microanálise.

Ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho são estudadas ligas do sistema binário Fe-Co no intervalo de composições entre 40 e 60 at%Fe e do sistema ternário Fe-Co-Nb no intervalo entre 0 e 13,4 at% Nb com Fe-Co equiatômico. O objetivo principal é o de caracterizar as fases presentes no diagrama ternário em situações de quasi-equilíbrio, bem como correlacionar as alterações nas propriedades estruturais e magnéticas por efeito de variações micro-composicionais. As principais técnicas de análise são: espectroscopia Mössbauer, difratometria de raios-X, microscopia óptica/eletrônica de varredura e microanálise-EDX. O levantamento do diagrama ternário mostrou de maneira inequívoca que apenas duas fases estão presentes no lado rico em Fe (entre 0 e cerca de 70 at%Co) e teores de Nb até cerca de 33 at%Nb. São elas: a fase  $\alpha$  (cúbica de corpo centrado-ccc ou superestrutura B<sub>2</sub>) e a fase  $\epsilon$  (fase de Laves com estrutura hexagonal do tipo MgZn<sub>2</sub>). Foi proposta a existência de um continuum de fases do tipo Laves entre o ponto Fe<sub>2</sub>Nb, na aresta Fe-Nb, e Co<sub>2</sub>Nb, na aresta Co-Nb. A existência de um vale eutético estendendo-se entre o ponto 10,6 at%Nb e 14,5 at%Nb sobre as duas arestas, respectivamente, é também proposto. São discutidos aspectos relativos à alteração do teor de Co na fase  $\alpha$  e suas consequências sobre as propriedades magnéticas (variação do campo hiperfino) e estruturais (variação do volume da fase desordenada) da mesma. A explicação advinda desse mecanismo (desbalanceamento da relação Fe/Co em  $\alpha$ ) justifica o uso do elemento Nb como adição ternária às ligas FeCo com o objetivo de retardar o processo de ordenamento do sistema binário FeCo.

## ABSTRACT

The binary Fe-Co system, in the composition range 40-60at%Fe, and the ternary Fe-Co-Nb system, in nearly equiatomic FeCo alloys with 0-13.4at%Nb, have been studied here. Our leading purposes in this investigation were to describe the phases present in the quasi-equilibrium ternary diagram at room temperature and to correlate the micro-compositional alterations and the structural and magnetic properties. We used the following experimental techniques: transmission Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, optical and electron scanning microscopy and microprobe analysis (EDX). Our data show unequivocally that the Fe-Co-Nb diagram exhibits two distinct phases in the range 0-70at%Co, above the Fe-Co edge, and up to 33at%Nb, namely:  $\alpha$ -(FeCo) = bcc or  $B_2$  superstructure, dissolving a low content of Nb and  $\epsilon$ -(FeCoNb) = Laves - hexagonal with  $MgZn_2$  type structure. We propose the existence of a continuous Laves domain in the neighborhood of  $(Fe_{1-x}Co_x)_2Nb$  ranging from the Fe-Nb to the Co-Nb edges. The same is true for a eutectic valley extending from 10.6at%Nb on the former and 14.5at% on the latter corner respectively. The alterations of the Co content in the  $\alpha$ -phase and the consequences on the magnetic (changes in  $B_{int}$ ) and structural properties (changes in the structurally disordered volume fractions) were also investigated. The application of this disproportion of the equiatomic Fe-Co balance justifies the use of Nb as a beneficial ternary addition in order to retard the ordering process in the binary Fe-Co system.

# Índice

---

Página

<i>Introdução</i> .....	1
<i>Capítulo 1 - Histórico</i> .....	2
<i>Capítulo 2 - Algumas características estruturais e magnéticas de ligas do sistema Fe-Co</i> .....	6
2.1 - <i>Estrutura e ordenamento atômico</i> .....	6
2.2 - <i>Efeitos do ordenamento atômico</i> .....	10
2.3 - <i>Adições ternárias</i> .....	14
<i>Capítulo 3 - Diagramas de fases relacionados ao sistema FeCo/Nb</i> .....	17
3.1 - <i>Diagrama de fases do sistema Fe-Co</i> .....	17
3.2 - <i>Diagrama de fases do sistema Fe-Nb</i> .....	19
3.3 - <i>Diagrama de fases do sistema Co-Nb</i> .....	21
3.4 - <i>O sistema Fe-Co-Nb</i> .....	23
<i>Capítulo 4 - Materiais e técnicas experimentais</i> .....	25
4.1 - <i>Preparação das amostras</i> .....	25
4.2 - <i>Difratometria de raios-X</i> .....	26
4.3 - <i>Microscopia e microanálise</i> .....	27
4.4 - <i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	28
<i>Capítulo 5 - Resultados</i> .....	30
5.1 - <i>Difratometria de raios-X</i> .....	30
5.2 - <i>Microscopia e microanálise</i> .....	32
5.3 - <i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	42

<i>Capítulo 6 - Discussão</i> .....	49
6.1 - <i>Algumas fases do diagrama Fe-Co-Nb</i> .....	49
6.1.1 - <i>Fase de Laves</i> .....	49
6.1.2 - <i>Fase <math>\alpha</math></i> .....	51
6.2 - <i>Limites dos campos <math>\alpha</math> e <math>\epsilon</math> e composição eutética.</i> .....	52
6.3 - <i>Balanço composicional das fases X propriedades           estruturais e magnéticas</i> .....	53
6.4 - <i>Diagrama de fases Fe-Co-Nb</i> .....	55
<i>Conclusões</i> .....	58
<i>Sugestões para trabalhos futuros</i> .....	59
<i>Referências bibliográficas</i> .....	60

## INTRODUÇÃO

Estudos realizados nos últimos dez anos sugerem que a utilização de nióbio como elemento ternário em ligas FeCo é a mais adequada na tentativa de se produzir ligas magneticamente moles com melhores propriedades mecânicas, em comparação com a adição de vanádio, que é o elemento mais usado industrialmente nesse sistema. Ao iniciarmos a investigação sobre as influências micro-composicionais da adição de nióbio na liga FeCo equiatômica, deparamos com a não existência do diagrama de fases ternário Fe-Co-Nb na literatura. Isto nos motivou a explorar este sistema, no levantamento das fases presentes à temperatura ambiente, em situações de quasi-equilíbrio, na região rica em Fe e Co, no intuito de contribuir para a construção do diagrama de fases ternário. O presente trabalho é um ponto de partida nesse sentido, onde procuramos também correlacionar as alterações nas propriedades estruturais e magnéticas das fases por efeito de variações micro-composicionais.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: no capítulo 1 é feito um breve histórico acerca de ligas do sistema FeCo e sua evolução como material tecnológico. No capítulo 2 encontra-se uma exposição das principais características estruturais e magnéticas dessas ligas, dando-se ênfase ao aspecto do ordenamento atômico. O capítulo 3 traz os diagramas de fases binários Fe-Co, Fe-Nb e Co-Nb, que são a base para o levantamento do diagrama ternário Fe-Co-Nb. As ligas e as técnicas experimentais empregadas neste estudo estão descritas no capítulo 4. Os resultados obtidos estão no capítulo 5. A discussão final e a nossa proposta para o diagrama ternário Fe-Co-Nb encontram-se no capítulo 6. Finalizamos apresentando algumas propostas para trabalhos futuros.

## Capítulo 1

# HISTÓRICO

Dentre todos os sistemas binários, as ligas Fe-Co são as que apresentam o maior potencial tecnológico visando a produção de dispositivos magnéticos. Isto se deve ao fato de o cobalto ser, entre os elementos ligantes ao Fe, aquele que produz o maior aumento da temperatura de Curie, além de considerável elevação do momento magnético atômico ( $\mu_s$ ) do ferro, a ponto de a liga 65%Fe-35%Co ter a maior saturação magnética ( $B_s$ ) conhecida à temperatura ambiente <sup>(1)</sup>. É, entretanto, na composição equiatômica que o sistema atinge os maiores valores de permeabilidade inicial ( $\mu_i$ ) e permeabilidade máxima ( $\mu_m$ ), além de menor coercividade e mínima anisotropia magnetocristalina, sem contudo apresentar diminuição apreciável da saturação magnética <sup>(2)</sup>. Nesse aspecto as ligas Fe-Co são uma boa base para aplicação em sistemas magneticamente moles.

O uso comercial de ligas Fe-Co iniciou-se com a fabricação da liga Permendur (50at%Fe-50atCo), patenteada em 1929 por Elmen <sup>(3)</sup>, e utilizada em circuitos elétricos em que são necessários componentes magnéticos de elevados valores de saturação magnética com tamanho e peso reduzidos, como em aparelhos de surdez e gravadores de som. Porém, devido à estrutura ordenada dessa liga à temperatura ambiente, ela é dura e quebradiça, o que impõe limitações ao seu uso tecnológico e industrial <sup>(4)</sup>. Isso motivou o desenvolvimento de outras ligas ferromagnéticas com base no sistema Fe-Co visando melhorar as propriedades mecânicas sem perder as qualidades magnéticas do material.

A transição ordem-desordem em Fe-Co equiatômico ocorre pouco abaixo de 730°C e, para reter o desordenamento, é necessário o resfriamento rápido, a partir de temperaturas mais altas <sup>(5)</sup>, o que torna sua produção extremamente difícil. Para retardar a reação de ordenamento, foram experimentadas adições ternárias de diversos elementos como Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu e outros. Todos eles não só diminuem a fragilidade da liga

como também elevam a resistividade elétrica do material <sup>(6)</sup>. Para adições maiores que 0,5 at%, o vanádio mostrou ser, dentre os elementos referidos, o mais eficaz nos dois aspectos. Esse fato torna as ligas Fe-Co-V interessantes para aplicações tais como em núcleos de transformador, já que o aumento da resistividade reduz as perdas de energia por correntes parasitas, sendo esse sistema ternário a base de várias ligas tecnológicas como por exemplo os diversos tipos de Permendur e Vicaloy ora produzidas no mundo - ver tabela 1.1.

Um outro material foi desenvolvido por Stanley e Yensen<sup>(7)</sup> em 1947, adicionando cromo à liga Fe-35at%Co. Essa liga, denominada Hiperco, tem composição atômica 1,5%Cr-63,5%Fe-35%Co e é empregada em transformadores. Permendur, Hiperco e Vicaloy são os principais produtos comerciais do sistema Fe-Co. A tabela 1.1 apresenta também algumas das propriedades físicas dessas ligas, de maior interesse.

Na última década vários trabalhos foram publicados com informações sobre a substituição do vanádio por outros elementos em ligas FeCo (como Zr, Nb, Mo, Ta e W) ou acrescentando um quarto elemento (Ni, W ou Cu) ao FeCoV <sup>(8-12)</sup>. Mais recentemente Persiano<sup>(13-14)</sup> mostrou que a adição de nióbio em lugar do vanádio nas ligas FeCo equiatômicas produz efeitos similares, como o aumento da resistividade elétrica e uma baixa coercividade, quando são utilizadas pequenas concentrações de soluto. Em outros aspectos ela é ainda mais vantajosa já que o Nb diminui a velocidade de ordenamento da liga FeCo equiatômica em cerca de uma ordem de grandeza em relação à liga com vanádio, facilitando produzi-la no estado desordenado, que resulta num material com melhores propriedades mecânicas. Ainda que o mecanismo dessa redução do processo de ordenamento não tenha sido discutido, o autor deixa claro que as propriedades físicas dessas ligas estão estreitamente ligadas à concentração do elemento ternário na matriz magnética de FeCo, à precipitação de uma ou mais fases não magnéticas e ao grau de ordenamento atômico.

Embora sistemas ternários como o Fe-Co-V tenham sido exaustivamente estudados nas últimas décadas <sup>(15)</sup>, informações sobre o diagrama de fases do sistema Fe-Co-Nb, mesmo que potencialmente tão importante quanto o primeiro, são ainda muito escassas, conforme está relatado no capítulo 3. Além da falta de informações associadas ao segundo diagrama propriamente dito, há outros aspectos em aberto quanto ao sistema Fe-Co-Nb: um deles se relaciona ao estudo da fase paramagnética (denominada  $\gamma$  por Persiano<sup>(12)</sup>)<sup>#</sup> que se desenvolve dentro da fase ferromagnética ( $\alpha$ ) em ligas com conteúdos de nióbio iguais ou superiores a 0,3 at%; outro aspecto já mencionado anteriormente se refere ao papel desempenhado pelo elemento Nb no retardamento da cinética de ordenamento da liga. Neste trabalho buscamos respostas a essas questões fazendo a caracterização magnética e estrutural das fases presentes no sistema Fe-Co-Nb, em amostras com composições equiatômicas de Fe e Co e até 13,4at% Nb. Procuramos, sempre que possível, correlacionar as propriedades físicas observadas em cada fase presente com aspectos globais observados no restante da liga. Enfim, desenvolvemos este estudo no sentido de contribuir com novas informações sobre as fases presentes no referido diagrama ternário, na região pobre em Nb.

---

<sup>#</sup> Nota: A denominação “gama ( $\gamma$ )” se relaciona à suspeita de que a presença desta fase em  $\alpha$  seja devida à retenção da fase  $\gamma$  (do diagrama binário FeCo) a alta temperatura- ver sec. 3.1 - dissolvendo grande quantidade do elemento ternário.

TABELA I.1 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LIGAS DO SISTEMA Fe-Co

MATERIAL	COMPOSIÇÃO NOMINAL (at%)			TRATAMENTO TÉRMICO (°C)	BS (T)	BR (T)	H <sub>C</sub> (A.m <sup>-1</sup> )	QUALIDADES MECÂNICAS E MAGNÉTICAS
	Fe	Co	V Cr					
HIPERCO(*)	63,5	35	0 1,5	850	2,42	1,30	80	alta saturação magnética
PERMENDUR(*)	50	50	- -	800	2,45	1,40	160	quebradiça magnet. mole
2V-PERMENDUR(*)	49	49	2 -	800	2,40	1,40	160	dúctil magnet. mole
SUPERMENDUR(*)	49	49	2 -	1000(a)	2,40	2,15	16	dúctil, magnet. mole, alta permeabilidade
VICALOY I(**)	38	52	10 -	600		0,88	2400	muito maleáveis alta coercividade
VICALOY II(**)	34	52	14 -	600(b)		1,00	40800	bons ímãs permanentes

(a) Resfriada em presença de campo magnético.

(b) Trabalhada a frio antes do tratamento térmico.

Ref. (\*) Chen, C. W., "Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetics Materials", Dover Pub., (1986)

(\*\*) Bozorth, R. M., "Ferromagnetism", Van Nostrand, (1964)

## Capítulo 2

# ALGUMAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE LIGAS DO SISTEMA Fe-Co

### 2.1 - Estrutura e ordenamento atômico

Embora as ligas Fe-Co apresentem boas propriedades magnéticas para composições em torno de 50at%Co, elas são mecanicamente frágeis à temperatura ambiente, conforme já foi mencionado. Isto se dá devido à presença massiva de planos de deslizamento fácil, decorrentes do ordenamento estrutural <sup>(2)</sup>. De acordo com Reed-Hill <sup>(16)</sup>, a existência desses planos de deslizamento fácil é uma característica (até mesmo visual) das fraturas frágeis, por envolverem reduzida deformação plástica localizada quando comparadas às fraturas dúteis que se caracterizam por extensa deformação plástica localizada no ponto de quebra.

As ligas FeCo na composição equiatômica e na faixa de temperatura entre 985°C e 730°C apresentam estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), denominada fase  $\alpha$ , transformando-se por resfriamento na superestrutura B<sub>2</sub> (tipo CsCl)<sup>(12)</sup>, denominada  $\alpha'$  em que os átomos de Co ocupam os vértices (sítios A) e os átomos Fe ocupam os centros (sítios B) das células cúbicas, (i. e. duas subredes cúbicas simples interpenetrantes) (figura 2.1).

A temperatura de transição ordem-desordem  $T_C$  nesse sistema depende da composição e atinge o valor máximo de 730°C próximo à composição 50% Co. A fase ordenada, em um diagrama de equilíbrio, se estende a composições entre 25 e 75%Co <sup>(18)</sup>.

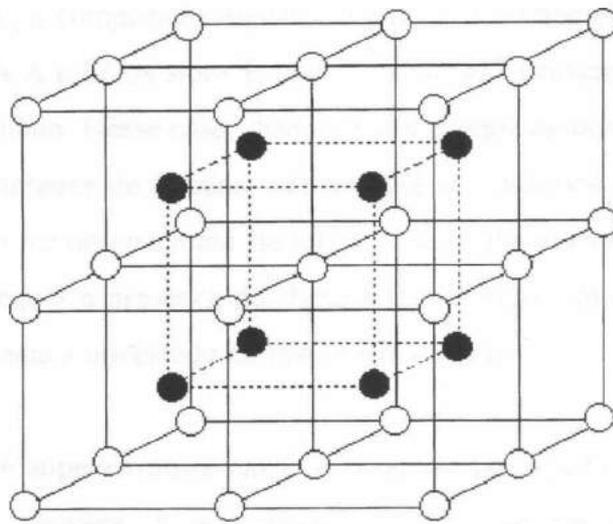


Figura 2.1 - Estrutura ordenada da liga FeCo equiatômica, superestrutura B<sub>2</sub>, que pode ser entendida como duas redes cúbicas simples interpenetrantes. (○ = Fe, ● = Co)

A formação da superestrutura  $B_2$  segue mecanismos de nucleação e crescimento de domínios de antifase <sup>(6)</sup> (figura 2.2). No estado desordenado e a temperaturas muito acima de  $T_C$ , os átomos são rearranjados aleatoriamente nos vértices e no centro das células unitárias cúbicas. Há um ordenamento parcial com pequenos domínios de antifase formando-se e dissolvendo-se constantemente. Esse ordenamento de curto alcance torna-se mais extenso com o resfriamento até que a temperatura crítica  $T_C$  seja atingida. Logo abaixo de  $T_C$ , alguns domínios tornam-se estáveis (ordenamento de longo alcance) passando a constituir núcleos que crescem bem rapidamente até suas fronteiras se encontrarem. No ordenamento do FeCo, a composição equiatômica permite somente dois domínios distintos: Co ocupando os sítios A e Fe os sítios B num domínio e Co ocupando os sítios B e Fe os sítios A em outro domínio. Nesse caso, devido à alta energia associada à ligação de átomos de mesmo tipo, as fronteiras de domínios de antifase são instáveis e são mais rapidamente eliminadas, resultando no ordenamento de longo alcance da superestrutura  $B_2$ . Essa troca de posição atômica requer a presença de lacunas permitindo a mobilidade dos átomos no sentido de levar o sistema a um estado de mais baixa energia.

A formação de superestrutura em Fe-Co ocorre tão rapidamente que, para reter o desordenamento por têmpera, é necessária uma taxa de resfriamento da ordem de  $4000^\circ\text{C/s}$ <sup>(5)</sup>.

## 2.2 - Efeitos do ordenamento atômico

O ordenamento atômico provoca um ligeiro aumento do parâmetro de rede nas ligas FeCo com composições entre 40% e 60% Co (figura 2.3), que é explicado pelo menor coeficiente de expansão térmica da estrutura ordenada <sup>(12,17)</sup> levando o material a possuir uma célula mais dilatada, quando resfriado até a temperatura ambiente. O aumento máximo do parâmetro de rede é cerca de  $0,002 \text{ \AA}$ , para a liga equiatômica <sup>(18)</sup>.

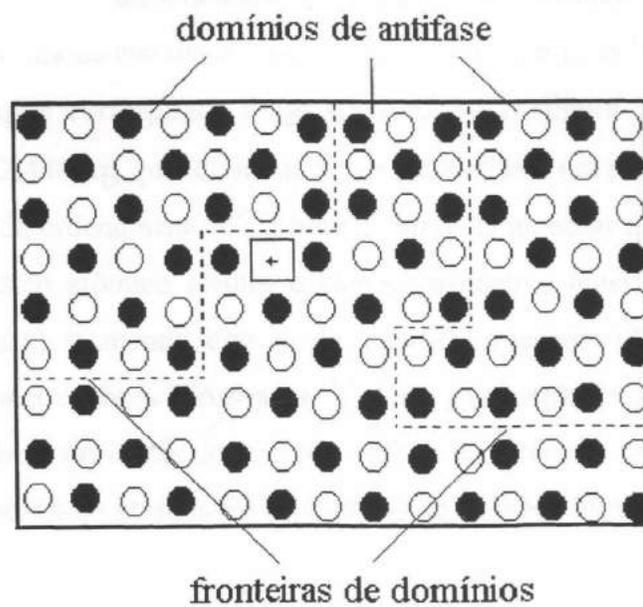


Figura 2.2 - Representação esquemática de domínios de antifase em um ordenamento baseado em números iguais de átomos A (pretos) e B (brancos). Para ordenamento de longo alcance, existem lacunas  $\square+$  cujos saltos movem a fronteira de antifase no sentido de minimizar a energia livre do sistema.

Também a saturação magnética da fase FeCo ordenada é um pouco maior que a apresentada pela fase desordenada. O motivo disso é o aumento do momento magnético dos átomos de Fe quando em presença de átomos de Co. No estado ordenado, o número de primeiros vizinhos Co relativos ao Fe é máximo. Desta forma, o momento magnético atômico médio da liga ordenada será maior que o da liga desordenada, como mostra a figura 2.4. O maior valor do momento magnético atômico médio de ligas binárias, à temperatura ambiente, é  $2,426 \mu_B$  e corresponde à liga 65%Fe35%Co (figura 2.5). No entanto, esse valor pode chegar a  $2,440 \mu_B$  quando a amostra é submetida a um recozimento prolongado, que aumenta o grau de ordenamento <sup>(19)</sup>. Porém é interessante notar que, apesar do aumento do momento magnético atômico médio, o campo magnético hiperfino da liga no estado ordenado (34,2 Tesla) é menor que o da liga desordenada (34,9 Tesla), conforme determinado por espectroscopia Mössbauer <sup>(12)</sup>. Uma explicação é que o campo hiperfino, tendo uma dependência de curto-alcance por efeitos da interação de contato de Fermi, é fortalecido pela presença de átomos Fe localizados na primeira vizinhança do átomo-sonda (liga desordenada).

### 2.3 - Adições ternárias

A adição de um terceiro elemento às ligas FeCo é praticada com o propósito de retardar o processo de ordenamento por resfriamento do material, aumentando consequentemente a sua ductilidade. Apontamos aqui os principais aspectos dessas adições, enfatizando principalmente os efeitos do Nb sobre a liga FeCo equiatômica.

A solubilidade sólida de elementos ternários tais como vanádio ou nióbio na fase  $\alpha'$  de FeCo equiatômico, em amostras submetidas a resfriamento lento, é restrita. Quantidades maiores que cerca de 2 at% V e 0,3 at% Nb levam à precipitação de uma segunda fase, denominada fase  $\gamma$ , rica em Co e em soluto e que é paramagnética <sup>(13,15)</sup>. A

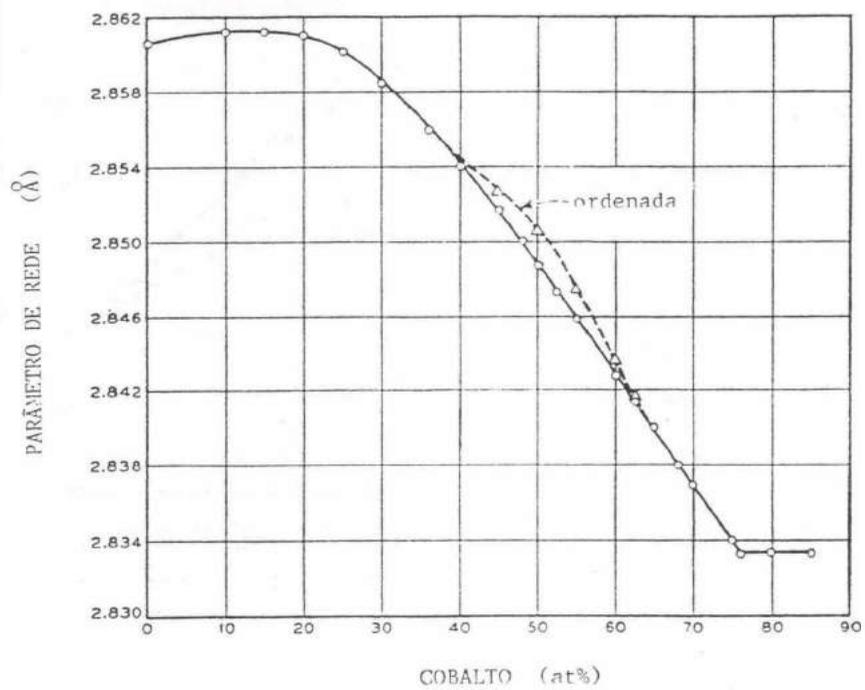


Figura 2.3 - Parâmetro de rede de ligas FeCo em função da concentração de cobalto. As ligas ordenadas com composições entre 40-60at% Co apresentam maior parâmetro de rede. (Bozorth<sup>(2)</sup>).

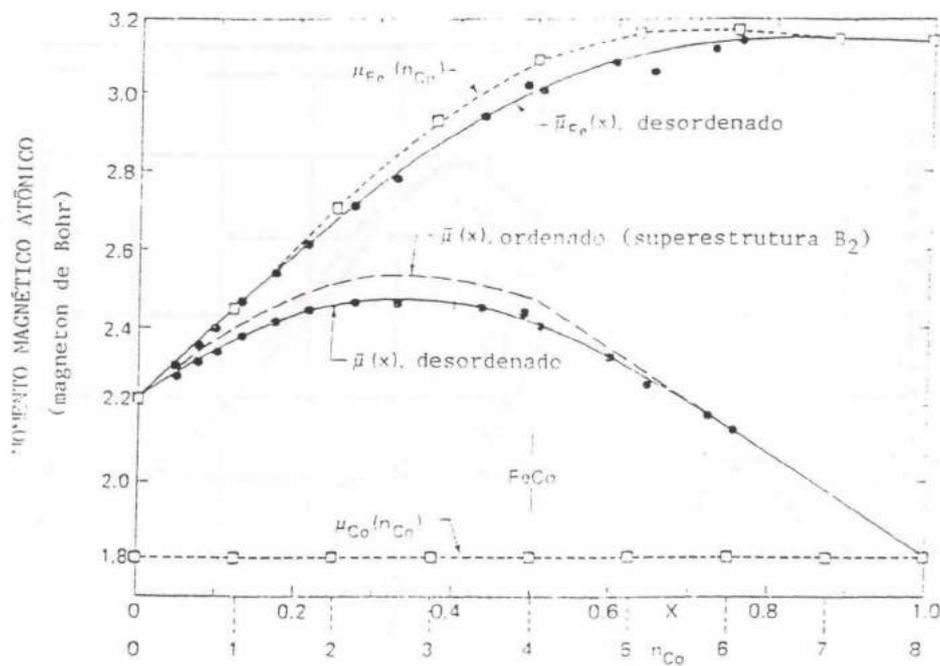


Figura 2.4 - Momentos atômicos médios  $\bar{\mu}$  de ligas FeCo ordenadas e desordenadas em função da concentração  $x$  de cobalto. Os momentos atômicos individuais em função do número de átomos cobalto primeiros vizinhos ( $n_{Co}$ ) também encontram-se representados e evidenciam a sensível elevação do momento atômico do Fe em presença de átomos Co. (Chen<sup>(6)</sup>)

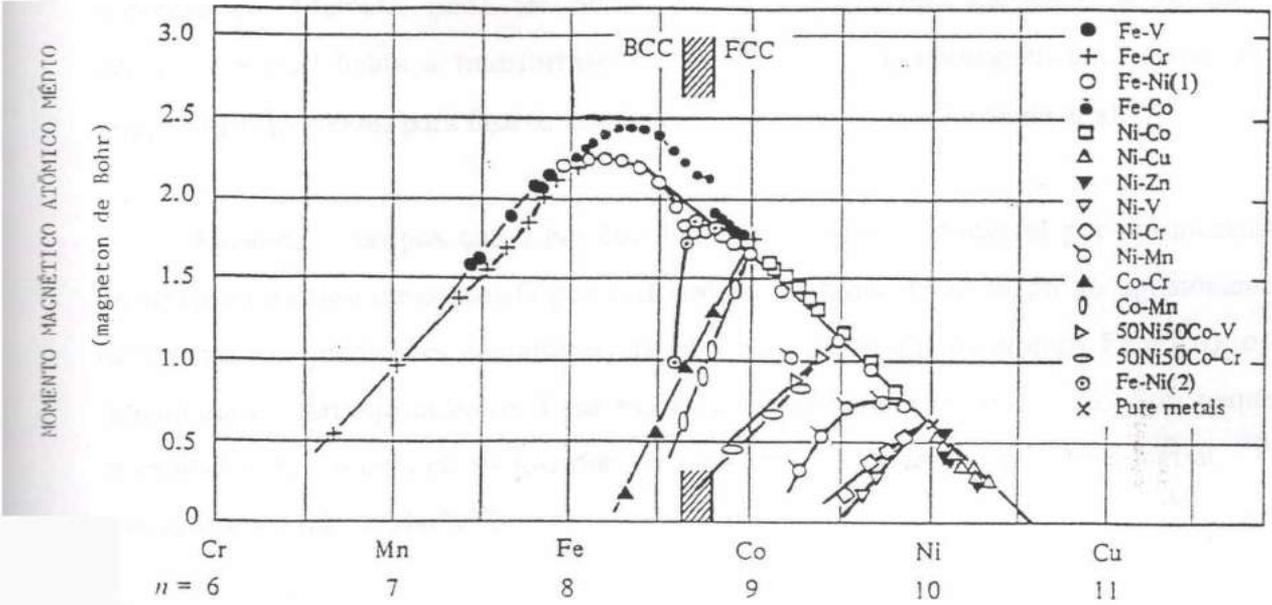


Figura 2.5 - Dependência do momento magnético atômico médio com o número  $n$  de elétrons ( $3d + 4s$ ), em algumas ligas. Curva de Slater-Pauling. (Cullity<sup>(1)</sup>)

composição aproximada que tem sido apontada para a fase  $\gamma$  é 13%Fe-65%Co-22%V<sup>(20)</sup> e 35%Fe-50%Co-15%Nb<sup>(12)</sup>, para os sistemas FeCoV e FeCoNb, respectivamente. Segundo Persiano<sup>(12)</sup> esse precipitado tem estrutura cúbica de face centrada (fcc), e está presente mesmo à temperatura ambiente.

O aumento de solubilidade de V na fase  $\alpha$  de ligas FeCo equiatômicas ordenadas, contendo até 14at%V, pode ser obtido através do trabalho mecânico produzido por laminação, o qual induz a transformação total da fase  $\gamma$  (paramagnética e metaestável à temperatura ambiente) para fase  $\alpha$ , conforme foi observado por Rezende et al.<sup>(22)</sup>

Persiano<sup>(12)</sup> propôs que o Nb dissolvido em  $\alpha$  seria responsável por um mecanismo de retenção da fase desordenada por resfriamento, estando relacionado ao aprisionamento de lacunas nas imediações dos átomos de Nb (maiores do que os átomos Fe e Co), o que dificultaria o rearranjo atômico. Esse mecanismo seria eficiente até mesmo para pequenas quantidades de Nb em FeCo equiatômico, conforme foi observado por Soares et al.<sup>(21)</sup> em amostras contendo 0,24at%Nb.

Um outro mecanismo de retardamento do ordenamento de ligas FeCo equiatômicas foi proposto por Kawahara<sup>(9)</sup>, tendo por base a formação de precipitados devido a determinadas adições ternárias (C, V, Cr, Ni, Nb, Mo, Ta e W). Estes precipitados causariam a deficiência de Co na matriz  $\alpha$ , de estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), impedindo que a superestrutura  $B_2$  se forme, por desbalanceamentos localizados da condição equiatômica (formação de zonas LCD - "local concentration disordered"). Desse modo, a adição de V ou Nb melhora as propriedades mecânicas da liga. Observações nesse sentido foram feitas por Rezende et al.<sup>(14)</sup> concluindo que a remoção de átomos de Co para formação da fase  $\gamma$  em ligas de FeCoV desbalanceia a proporção Fe/Co na fase  $\alpha$ , modificando o limite de solubilidade do elemento ternário na mesma, por tornar-se mais rica em Fe.

A adição de um elemento não magnético a uma liga magnética pode produzir alguns efeitos negativos como, por exemplo, a diminuição na saturação magnética provocada pela presença de átomos de soluto na matriz ferromagnética. Esse efeito é maior com o vanádio, que se dissolve mais em FeCo equiatômico, do que com o nióbio. A existência de precipitados também altera as propriedades magnéticas do material. Nesse caso, a coercividade  $H_C$  aumenta e provoca o endurecimento magnético da liga <sup>(12)</sup>.

No caso de solução sólida sem desvio da composição de  $\alpha$ , o parâmetro de rede desta fase aumenta quando um elemento ternário é dissolvido na liga FeCo equiatômica e é sensível ao ordenamento, sendo maior na estrutura ordenada <sup>(6)</sup>. A figura 2.6 mostra que o parâmetro de rede de FeCo com adições de V, Nb ou Cr aumenta cerca de 0,002 Å quando a estrutura é ordenada.

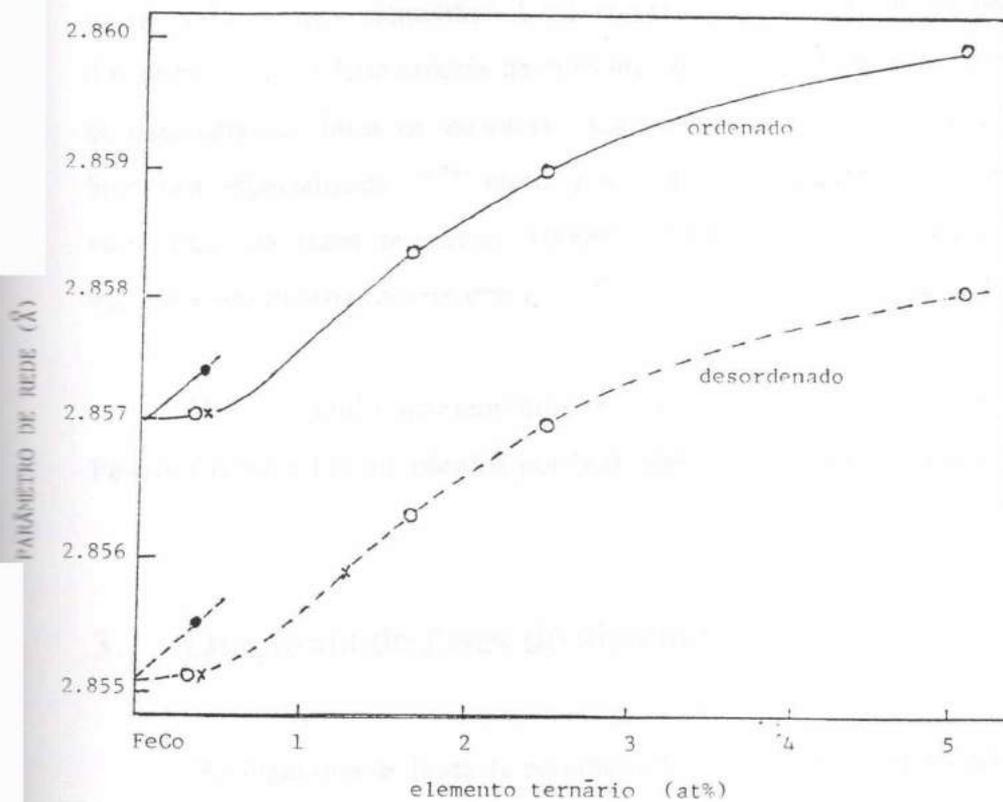


Figura 2.6 - Parâmetros de rede de ligas FeCo equiatômica com adições ternárias de vanádio, nióbio e cromo, em função do conteúdo de soluto, para estruturas ordenadas e desordenadas. (O = FeCo-V; ● = FeCo-Nb; × = FeCo-Cr). (Persiano<sup>(12)</sup>)

## Capítulo 3

# DIAGRAMAS DE FASES RELACIONADOS AO SISTEMA FeCo/Nb

Na literatura não há informações sobre diagramas de fases completos ou parciais do sistema ternário Fe-Co-Nb, havendo apenas informações esparsas sobre compostos envolvendo os três elementos. Uma tentativa no sentido de se conseguir entender esse diagrama pode ser feita através da consulta aos diagramas binários correspondentes. Embora os diagramas de fases de equilíbrio dos sistemas binários Fe-Nb e Co-Nb disponíveis na literatura especializada <sup>(23,24)</sup> sejam pouco precisos quanto aos limites dos campos e às estruturas das fases presentes, recentes publicações, em especial quanto ao Fe-Nb <sup>(25)</sup>, esclareceram pontos controversos.

Neste capítulo apresentamos os diagramas de fases de equilíbrio das ligas binárias Fe-Co, Co-Nb e Fe-Nb, obtidos por Nishisawa <sup>(18)</sup>, Schunk <sup>(24)</sup> e Bejarano <sup>(25)</sup>.

### 3.1 - Diagrama de fases do sistema Fe-Co

No diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Co mostrado na figura 3.1, a fase  $\gamma$  representa uma solução sólida primária, paramagnética <sup>(12)</sup>, com estrutura cúbica de face centrada (fcc) e que, a temperaturas superiores a 985°C, se estende a todas as concentrações de Co. A redução da temperatura leva as ligas contendo entre zero e 70% de Co a uma fase  $\alpha$  com estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), desordenada, que é ferromagnética <sup>(12)</sup>. A transição  $\gamma$ - $\alpha$ , na composição equiatômica, ocorre a 985°C e a temperaturas menores nas composições mais ricas em ferro. Em composições em torno das estequiometrias Fe<sub>3</sub>Co, FeCo e FeCo<sub>3</sub>, fases do tipo bcc ordenadas são observadas para

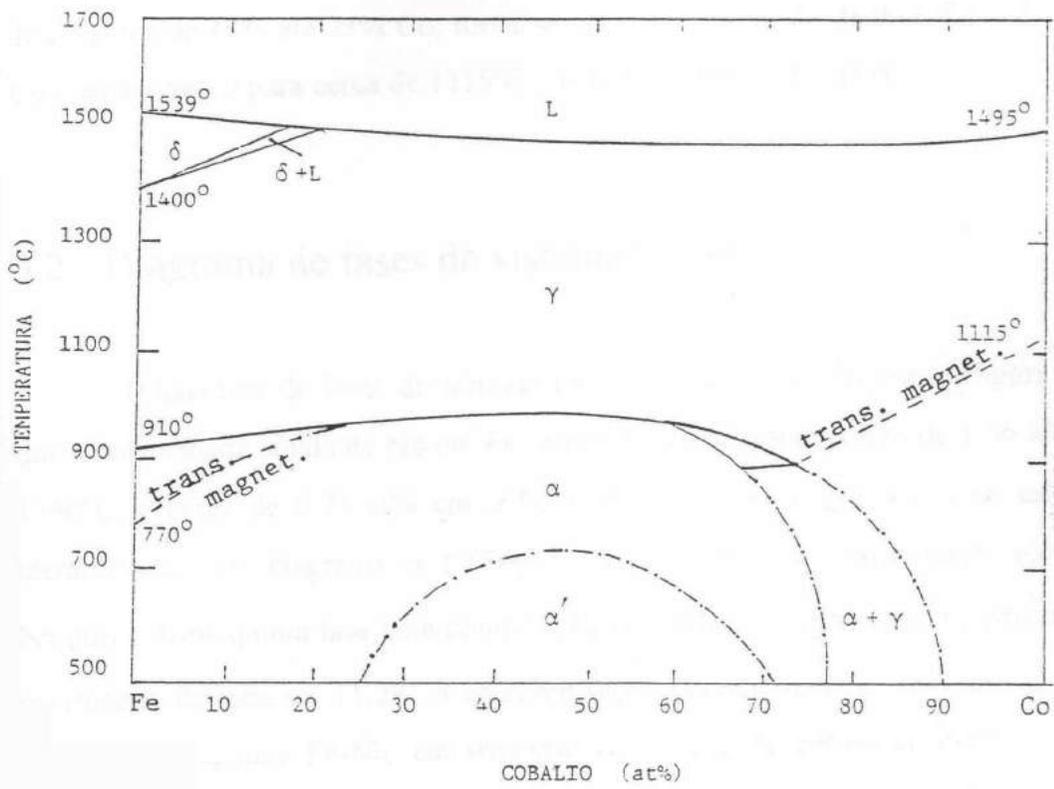


Figura 3.1 - Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Co, de acordo com Nishisawa<sup>(18)</sup>.

temperaturas menores que 565°C, 725°C e 475°C, respectivamente. Na composição equiatômica a estrutura ordenada é do tipo CsCl (superestrutura B<sub>2</sub>) e denomina-se  $\alpha'$ . À temperatura ambiente, há uma faixa bem larga de solubilidade sólida de Co em  $\alpha$ -Fe, estendendo-se de zero até cerca de 75% Co. A temperatura de Curie, indicada pelas linhas pontilhadas na figura 3.1, cresce a partir de 770°C para o Fe puro, segue a fronteira  $\alpha$ - $\gamma$  desde cerca de 15% até 73% Co, torna-se constante na região de duas fases de 73% a 76% Co e então cresce para cerca de 1115°C, correspondente ao Co puro.

### 3.2 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb

O diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Bejarano (figura 3.2) mostra que a solubilidade sólida de Nb em Fe é bem pequena, sendo cerca de 1,56 at% em  $\gamma$ Fe, a 1190°C, e cerca de 0,73 at% em  $\alpha$ -Fe a 960°C<sup>(25)</sup>. Quatro fases estão estruturalmente identificadas nesse diagrama:  $\alpha$ ,  $\varepsilon$  (Fe<sub>2</sub>Nb),  $\mu$  (Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub>) e Nbss (solução sólida de Fe em Nb puro). Uma quinta fase com composição centrada em Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>, com estrutura cúbica e parâmetro de rede  $a = 11,261 \text{ \AA}$  na composição estequiométrica, tem sido apontada como estável no diagrama Fe-Nb, em temperaturas abaixo de aproximadamente 1800°C<sup>(23,26)</sup>. Bejarano<sup>(27)</sup> no entanto nega sua existência como fase estável desse sistema, embora tenha observado a presença da mesma em amostras tratadas termicamente, o que o levou a considerá-la uma fase metaestável.

A fase  $\varepsilon$ , centrada na composição Fe<sub>2</sub>Nb (fase de Laves), tem uma faixa de homogeneidade que vai de aproximadamente 32 at% a 37 at% Nb entre 1100°C e 1400°C<sup>(25)</sup>. A estrutura de  $\varepsilon$  é hexagonal e os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  estão compreendidos entre 4,835 - 4,840 Å e 7,881-7,895 Å, respectivamente<sup>(28)</sup>. Medidas Mössbauer realizadas por Smith e Rawlings<sup>(29)</sup> forneceram desvio isomérico (IS) igual a -0,255 mm/s para esta fase. Em trabalho mais recente, Raposo<sup>(28,30)</sup> encontrou IS = -0,26

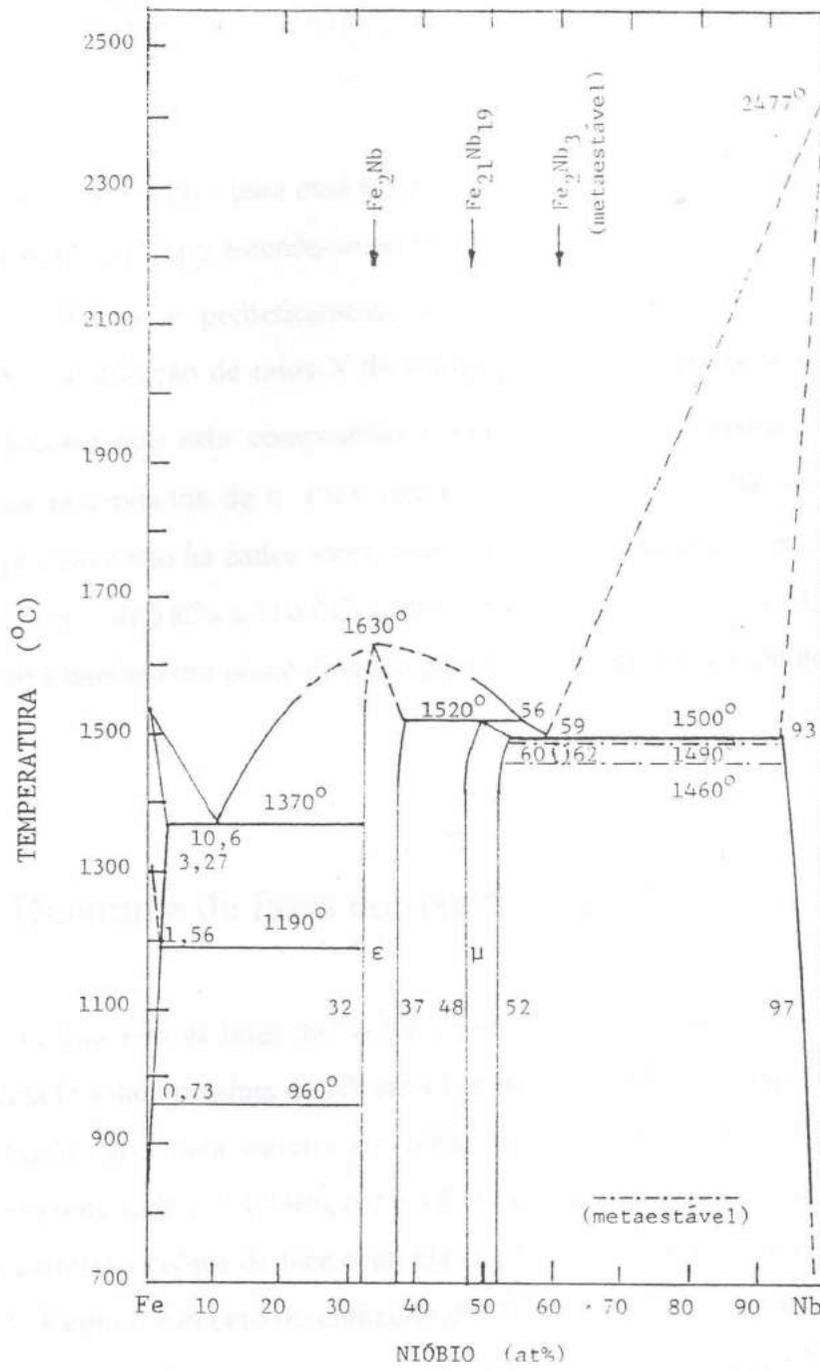


Figura 3.2 - Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Nb, de acordo com Bejarano<sup>(25)</sup>.

mm/s e  $\Delta Q = 0,31$  mm/s para essa mesma fase à temperatura ambiente. A fase  $\mu$ , tetragonal, denominada  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ , estende-se de 48 at% a 52 at% Nb, em temperaturas entre 1100°C e 1400°C, e forma-se periteticamente a 1520°C <sup>(25)</sup>. Em trabalho recente, no entanto, resultados de difração de raios-X de amostras  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  tratadas a 1100°C por 860 horas <sup>(27)</sup> indicaram que esta composição é praticamente monofásica  $\mu$ , apresentando porém pequenos precipitados de  $\varepsilon$ . Para composições com menos de 30 at% Fe o diagrama é pouco preciso e não há dados sobre as estruturas das fases aí presentes. A solubilidade de Fe em Nb é cerca de 3at% a 1100°C, 6 at% a 1400°C e 7 at% a 1500°C. O diagrama da figura 3.2 mostra também um ponto eutético para 10,6 at%Nb, compreendido entre as fases  $\alpha$  e  $\varepsilon$ .

### 3.3 - Diagrama de fases do sistema Co-Nb

O diagrama de fases de Co-Nb é melhor conhecido na região acima de 75%Co <sup>(24)</sup>. A solubilidade sólida máxima de Nb em Co é menor que 5% à temperatura de 1235°C (figura 3.3). Numa faixa bem estreita em torno de 25% Nb a estrutura é hexagonal <sup>(23)</sup> e tem parâmetros de rede  $a = 4,740\text{Å}$  e  $c = 15,45\text{Å}$ . Nas composições entre cerca de 27 e 33 at% Nb a estrutura é cúbica de face centrada (fcc), com parâmetros de rede variando de 6,713 Å a 6,770 Å com o aumento do conteúdo de Nb. Sobre a composição equiatômica sabe-se que ela não é nem cúbica de corpo centrado (bcc) nem do tipo CsCl <sup>(23)</sup>. A solubilidade sólida máxima de Co em Nb é cerca de 1,6 at%. A fase  $\text{Co}_2\text{Nb}$  (Laves do tipo  $\text{MgCu}_2$ ) indicada na figura 3.3, à semelhança da fase de Laves do sistema Fe-Nb, também é limite de um campo eutético cuja composição típica (eutética) é 14,5 at%Nb.

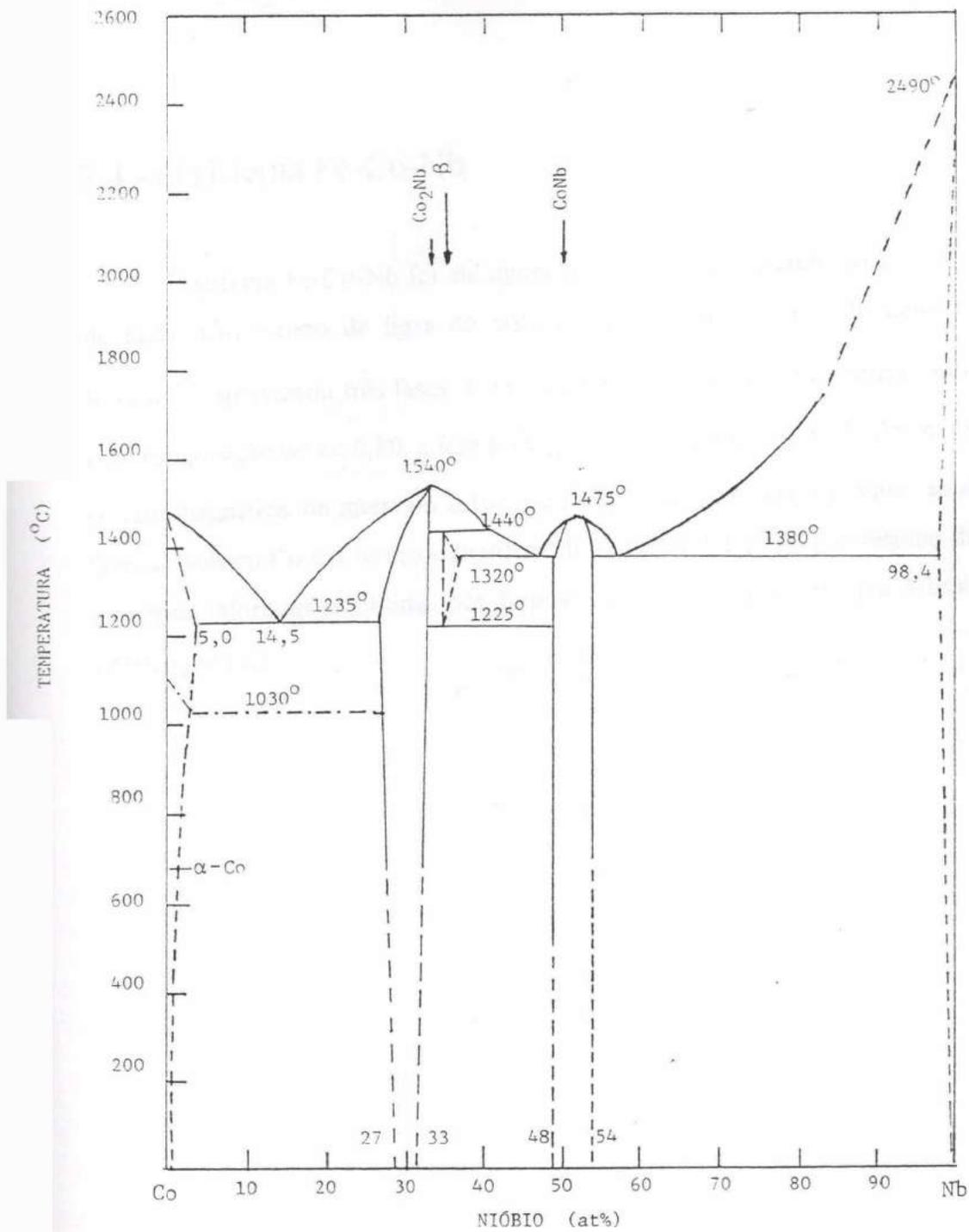


Figura 3.3 - Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Co-Nb, de acordo com Schunk <sup>(24)</sup>.

### 3.4 - O sistema Fe-Co-Nb

O sistema Fe-Co-Nb foi até agora pouco estudado quanto ao aspecto do diagrama de fases. Um estudo de ligas do sistema  $\text{Fe}_2(\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x})$  fora do equilíbrio, feito por Raposo<sup>(28)</sup>, apresentou três fases: a fase de Laves  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ , paramagnética, presente em ligas com composição  $0 < x < 0,80$ , a fase  $\mu\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ , nas composições  $0,20 < x < 0,80$ , e a fase  $\alpha$ , ferromagnética, no intervalo  $0,10 < x < 1,00$ . Segundo o referido autor, as duas primeiras fases dissolvem Co e a terceira dissolve Nb. A tabela 3.1 fornece o resumo de algumas das principais informações obtidas por Raposo através da espectroscopia Mössbauer de ligas  $\text{Fe}_2(\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x})$ .

Tabela 3.1 - Alguns parâmetros hiperfinos de ligas  $\text{Fe}_2(\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x})$  obtidos por espectroscopia Mössbauer, segundo Raposo<sup>(28)</sup>. Desvio isomérico em relação ao  $\alpha$ -Fe (I.S.) em mm/s; desdobramento quadrupolar (Q.S.) em mm/s; campo hiperfino (H) em kOe.

coluna	A	B	C	D	E	F	G	H
temperatura	RT	RT	RT	RT	RT	RT	77 K	77 K
fase	$\epsilon$	$\epsilon$ (com Co)	$\alpha$ ordenado	$\alpha$ desorden	$\alpha$ (com Nb)	$\mu$	$\mu$	$\mu/\mu$ (com Co)
subespectro	dubleto	sexteto	sexteto	sexteto	2 sextetos	dubleto	dubleto	2 sextetos
x	(I.S./Q.S.)	(H)	(H)	(H)	(H <sub>ord</sub> /H <sub>dis</sub> )	(IS/QS)	(IS/QS)	(H <sub>1</sub> /H <sub>2</sub> )
0.00	-0.26/0.31	-	-	-	-	-	-	-
0.05	-0.26/0.33	15	-	-	-	-	-	-
0.10	-0.24/0.32	26	médio = 338	médio = 338	-	-	-	-
0.20	-0.23/0.33	29	336	346	-	-0.10/0.23	-0.13/0.30	77/112
0.40	-0.24/0.33	31	342	356	263/307	-0.13/0.24	-0.13/0.30	74/113
0.60	-0.20/0.37	39	347	360	298/323	-0.06/0.28	-0.14/0.30	79/120
0.80	-0.28/0.33	39	354	367	312/353	-0.10/0.25	-0.16/0.30	81/120
1.00	-	-	355	370	-	-	-	-

## Capítulo 4

### **MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

Para estudar as fases presentes no sistema Fe-Co-Nb, em composições equiatômicas de Fe e Co e com conteúdos minoritários de Nb, foram preparadas amostras cujas composições nominais são dadas na tabela 4.1.

A caracterização estrutural e microestrutural das fases presentes nas amostras foi feita através de difratometria de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A determinação semi-quantitativa da composição das fases foi obtida por EDX (espectroscopia por dispersão de energia). A caracterização magnética foi feita por espectroscopia Mössbauer. Tentou-se produzir uma análise, mesmo que semi-quantitativa, das frações volumétricas das fases por intermédio das áreas observadas nas micrografias e nos difratogramas de raios-X e espectros Mössbauer.

#### 4.1 - Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir dos elementos primários Fe, Co e Nb com 99,9% de pureza. As massas de cada componente foram determinadas em balança analítica com precisão de 0,01 mg.

As ligas foram fundidas em forno a arco em atmosfera de argônio e refundidas duas vezes após resfriamento normal dentro do forno, resultando em pequenas peças de formato quase esférico, com aproximadamente 7 mm de diâmetro e cerca de 2,0 g, com perda máxima de 0,2% da massa durante a fusão.

Após a fusão, as amostras foram encapsuladas independentemente em ampolas de quartzo, em atmosfera inerte de alta pureza, e passaram por tratamento térmico e homogeneização a  $(1100\pm 5)^\circ\text{C}$ , durante 24 horas, desligando-se o forno em seguida. As amostras permaneceram dentro do forno e atingiram a temperatura ambiente após cerca de 4 horas, portanto a uma taxa de resfriamento muito baixa, o que buscou resultar em amostras com estrutura atômica ordenada.

Também foram preparadas amostras de ligas binárias  $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$  em torno da composição equiatômica ( $0,40 \leq x \leq 0,60$ ), para comparar os campos hiperfinos com aqueles obtidos para a matriz  $\alpha$  das amostras ternárias. Essas amostras foram submetidas aos mesmos processos de fusão e tratamento térmico descritos acima. As composições nominais dessas ligas estão indicadas na tabela 4.2.

Para os diferentes métodos de caracterização, as amostras receberam também uma preparação específica adequada a cada técnica empregada, conforme descrito abaixo. Todas as amostras foram estudadas à temperatura ambiente.

## 4.2 - Difractometria de raios-X

A identificação da estrutura cristalina das fases presentes em cada amostra foi feita através de difratometria de raios-X. Foi utilizado um difratômetro padrão da marca Rigaku e radiação de Mo filtrada por Zr.

Os espectros de difração de todas as amostras foram obtidos varrendo ângulos  $2\theta$  entre  $4^\circ$  e  $120^\circ$ . Após cada dois espectros foram feitas calibrações com lâmina de silício para corrigir as leituras dos ângulos e melhorar a precisão dos resultados.

Os parâmetros de rede de cada fase foram obtidos por extrapolação, a partir dos picos mais intensos dos espectros de difração.

Um sistema automatizado foi utilizado para varrer uma dada linha de cada fase, com passos de  $0,07^\circ$  em intervalos de 40 s, e calcular sua área. Através da determinação da área integrada de um mesmo pico de cada fase correspondente a cada amostra, pode-se ter uma idéia da evolução da fração volumétrica da fase, em função das concentrações nominais de Nb.

Todas as amostras destinadas a difratometria de raios-X foram cortadas e lixadas para se obter uma superfície plana. Para remoção de camadas superficiais que sofreram tensões durante o desgaste com a lixa, foi feito polimento eletrolítico em uma solução de 20% de ácido perclórico em etanol, a  $-30^\circ\text{C}$ , com corrente de 200 mA por 1 a 5 minutos.

### 4.3 - Microscopia e microanálise

Para microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram preparadas pelo processo usual de produção de amostras metalográficas, que consiste de embutimento em baquelite, polimento com lixas de carbetto de silício de diversas granulações, seguido de abrasão com pó de diamante com granulação de cerca de  $6\ \mu\text{m}$ , abrasão com pó de alumina com granulação de cerca de  $0,05\ \mu\text{m}$  e, finalmente, ataque químico por nital (solução de ácido nítrico a 2% em etanol).

As microestruturas evidenciadas foram fotografadas ao microscópio óptico com ampliação de até 2000 vezes. O microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM-35C do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EE-UFMG foi utilizado para obter micrografias das amostras com aumento de até 9000 vezes. As fases presentes puderam ser identificadas pelas tonalidades apresentadas nas fotografias por elétrons retroespalhados, desde o branco brilhante (números atômicos mais elevados) até o cinza escuro. As micrografias foram utilizadas para determinar semi-quantitativamente a relação

volumétrica entre as fases presentes pelo método da imagem, que compara as áreas das tonalidades claras e escuras correspondentes a cada estrutura e a cada fase.

Um sistema de microanálise por EDX (espectroscopia de dispersão de energia) da marca ORTEC mod. EEDS-II, acoplado ao microcópico eletrônico, permitiu determinar semi-quantitativamente a composição das fases. Por essa técnica, um feixe de elétrons focalizado pelo microcópico eletrônico através de lentes eletromagnéticas incide sobre uma pequena região da amostra, provocando a emissão de raios-X característicos dos elementos presentes no campo de incidência. O espectrômetro EDX analisa essa radiação de acordo com a sua energia, identificando e quantificando cada elemento presente na região focalizada.

#### 4.4 - Espectroscopia Mössbauer

Para a espectroscopia Mössbauer de transmissão, as amostras foram cortadas em lâminas e afinadas até espessuras de cerca de 35 a 85  $\mu\text{m}$  em lixas de carbetto de silício, resultando em absorvedores com concentração de 9,0 a 17,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  de Fe natural.

Foi utilizado um espectrômetro Mössbauer convencional, com fonte de  $\text{Co}^{57}$  em matriz de Rh, e operando no modo de aceleração constante.

Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e ajustados por funções Lorentzianas, usando um programa de mínimos quadrados não-linear (FOMICRO). As larguras típicas das componentes espectrais utilizadas nos ajustes foram de 0,30 mm/s.

MATERIAL	CONTEÚDO NOMINAL DE NIÓBIO EM Fe-Co EQUIATÔMICO	
	% em peso	% atômico
	5Nb	5,0
10Nb	10,0	6,42
15Nb	15,0	9,81
Nb eutético	17,7	11,70
20Nb	20,0	13,38

Tabela 4.1 - Composição nominal das amostras do sistema FeCo-Nb, equiatômicas em Fe e Co, estudadas neste trabalho.

x	CONTEÚDO DE Fe	
	% em peso	% atômico
0,40	38,7	40,0
0,45	44,0	45,0
0,50	48,2	50,0
0,55	53,6	55,0
0,60	58,7	60,0

Tabela 4.2 - Composição nominal das amostras do sistema  $Fe_xCo_{(1-x)}$  estudadas nesse trabalho.

## Capítulo 5

# RESULTADOS

### 5.1 - Difratometria de raios-X

Os espectros de difração de raios-X de todas as amostras FeCo-Nb estudadas revelaram a presença de duas fases: uma de estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), identificada como fase  $\alpha$ , e outra de estrutura hexagonal, identificada como uma fase de Laves do tipo  $MgZn_2$ , que será aqui denominada fase  $\epsilon$ , devido a sua semelhança com a fase  $Fe_2Nb$ , conforme será discutido no capítulo 6.

O parâmetro de rede da fase  $\alpha$ , obtido a partir dos picos fundamentais (200), (211) e (220), é  $a_0 = (2,87 \pm 0,01) \text{ \AA}$ , apresentando um pequeno decréscimo com o aumento do conteúdo nominal de Nb na liga. Para a fase  $\epsilon$  os parâmetros de rede foram calculados através das linhas (103), (213) e (302) e os valores obtidos são  $a = (4,78 \pm 0,01) \text{ \AA}$  e  $c = (7,74 \pm 0,06) \text{ \AA}$ .

Não foi observada, por difração de raios-X, nenhuma outra fase no sistema FeCo-Nb, na faixa de concentrações estudada.

A figura 5.1 apresenta a evolução das áreas espectrais em função da concentração de Nb na liga, calculadas sob os picos (200) da fase  $\alpha$  e (213) da fase  $\epsilon$ . Pode-se perceber que a fração volumétrica de fase  $\epsilon$  aumenta com o conteúdo de Nb, enquanto a da fase  $\alpha$  diminui.

Foram medidos também os parâmetros de rede das ligas  $Fe_xCo_{(1-x)}$ , tendo sido observado um ligeiro aumento com conteúdos crescentes de Fe, da ordem de  $0,001 \text{ \AA/at\%}$ , estando de acordo com resultados fornecidos pela literatura <sup>(6)</sup>.

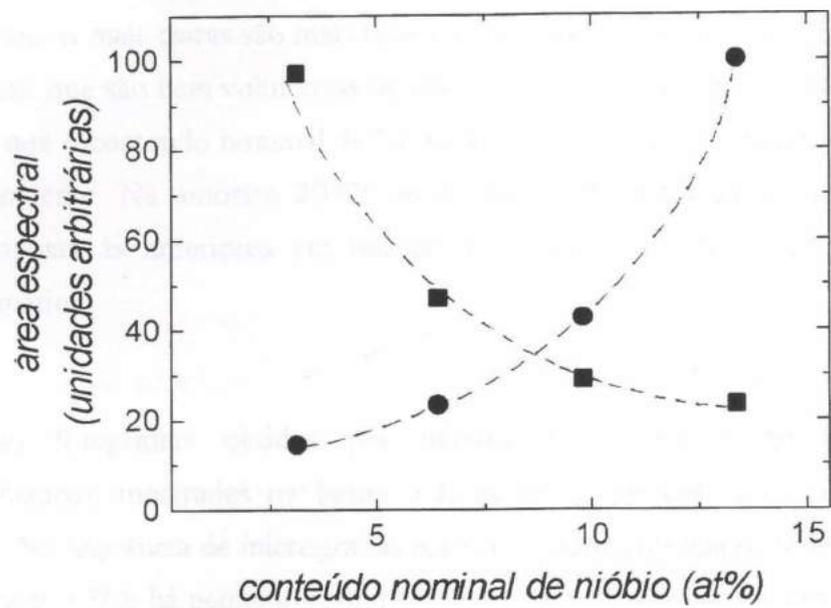


Figura 5.1 - Área espectral sob os picos (200) da fase  $\alpha$  (■) e (213) da fase  $\epsilon$  (●) dos espectros de raios-X em função do conteúdo nominal de Nb na liga.

## 5.2 - Microscopia e microanálise

As micrografias das amostras FeCo-(5Nb, 10Nb, 15Nb e 20Nb), com conteúdos nominais 3,2at%, 6,4at%, 9,8at% e 13,4at% Nb, respectivamente, obtidas por microscopia óptica com aumento de 1000 vezes são apresentadas na figura 5.2. Vê-se que em todas elas há uma estrutura eutética (região estriada) envolvendo estruturas dendríticas (grandes áreas mais escuras ou mais claras). As estruturas mais escuras têm menor conteúdo de Nb (fase  $\alpha$ ), enquanto as mais claras são mais ricas em Nb (fase  $\epsilon$ ). Nas amostras 5Nb, 10Nb e 15Nb, as dendritas, que são bem volumosas na amostra com menor teor de Nb, tornam-se menores à medida que o conteúdo nominal de Nb na liga aumenta, dando lugar a um “mar” eutético mais abrangente. Na amostra 20Nb, as dendritas são mais claras, estando portanto na posição oposta às anteriores em relação à composição eutética no diagrama de fases pseudo-binário.

Nas fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), mostradas na figura 5.3, as estruturas dendríticas e eutética são mais evidentes. Na sequência de micrografias com conteúdos crescentes de Nb, pode-se observar que na amostra 5Nb há pequenos pontos brancos sobre um fundo escuro, indicando pequena precipitação de fase  $\epsilon$ . As dendritas de fase  $\alpha$  ocupam quase todo o volume da amostra. Na amostra seguinte, 10Nb (6,42at%Nb), já é possível perceber o início da formação de braços em cruz das dendritas escuras. Essa morfologia torna-se mais bem definida na liga 15Nb, com composição nominal de 9,81 at%Nb, em que os braços das dendritas escuras (portanto, fase  $\alpha$ ) estão orientados a 90 graus. Essa morfologia confirma a estrutura cristalina cúbica dessa fase <sup>(16)</sup>. Com um pouco mais de Nb na liga, a amostra 20Nb (13,4 at%Nb) tem dendritas claras da fase  $\epsilon$  com morfologia de braços a 60 graus, que sugere a estrutura cristalina hexagonal da fase. Numa ampliação maior (9000 vezes-figura 5.4) vê-se que estas dendritas claras são contínuas com as lamelas claras da região eutética. O mesmo acontece com a ampliação da micrografia da amostra 15Nb, em que as dendritas escuras são contínuas com as lamelas escuras do eutético. As ligas 5Nb, 10Nb e 15Nb são hipoeutéticas e a liga 20Nb é hipereutética.

A análise da imagem dessas micrografias forneceu os resultados semi-quantitativos listados na tabela 5.1. O erro experimental associado a esse método é de cerca de 2%. Esses resultados aliados à aplicação da regra da alavanca, que define as proporções volumétricas das fases presentes num diagrama de fases binário, serviram de orientação na produção de uma liga na composição FeCo-11,7at%Nb (equiatômica em Fe e Co) correspondente à composição eutética do diagrama pseudo-binário desse sistema. A micrografia da liga FeCo-11,7at%Nb (figura 5.5) confirma essa dedução pois evidencia apenas a estrutura eutética com finas lamelas escuras e claras (quantidades aproximadamente iguais).

As composições das microestruturas foram obtidas por EDX e estão listadas na tabela 5.2. O erro experimental associado a essa técnica é de cerca de 1%. Os resultados dessa microanálise mostram que, na fase  $\alpha$  presente nas ligas contendo Nb, a razão entre o conteúdo percentual de Fe e o conteúdo percentual de Co (%Fe/%Co) cresce com o conteúdo nominal de Nb, variando de 1,05 (para a liga 5Nb) até 1,16 (para a liga 15Nb). A quantidade de Nb dissolvida em  $\alpha$ , obtida por extrapolação, é da ordem de 0,3 at%, estando de acordo com Persiano<sup>(12)</sup>. A microanálise da fase  $\epsilon$  registra uma composição de cerca de 33at%Fe-41at%Co-26at%Nb.

FRAÇÃO VOLUMÉTRICA (%)	AMOSTRA			
	5Nb	10Nb	15Nb	20Nb
eutético (micrografia)	17	41	74	77
fase $\alpha$ (micrografia)	91	80	63	39
fase $\alpha$ (Mössbauer)	86	68	56	41
fase $\varepsilon$ (micrografia)	9	20	37	61
fase $\varepsilon$ (Mössbauer)	14	32	44	59

Tabela 5.1 - Fração volumétrica das estruturas e das fases, obtidas pela análise semi-quantitativa das fotografias e das áreas dos subespectros Mössbauer. Foram empregados os fatores de correção  $f = 2$  e  $g = \frac{at\%Fe(\alpha)}{at\%Fe(\varepsilon)}$  para as áreas subespectrais Mössbauer da fase paramagnética.

Amostra	Componente	Eutético	Dendritas de fase $\alpha$	Dendritas de fase $\epsilon$
5Nb	Fe	32	51	-
	Co	47	49	-
	Nb	21	0 - 1	-
10Nb	Fe	42	52	-
	Co	46	47	-
	Nb	11	0 - 1	-
15Nb	Fe	43	53	-
	Co	45	45	-
	Nb	12	2	-
20Nb	Fe	45	-	33
	Co	43	-	41
	Nb	12	-	26

Tabela 5.2 - Composição das microestruturas presentes nas amostras FeCo-Nb, obtidas por espectroscopia de dispersão de energia (EDX), em at%.

### 5.3 - Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras FeCo-(5Nb, 10Nb, 15Nb, 20Nb) obtidos à temperatura ambiente, estão na figura 5.6 e foram ajustados com quatro subespectros. Os parâmetros hiperfinos desses subespectros estão na tabela 5.3.

Os resultados exibem duas componentes ferromagnéticas, correspondendo à fase  $\alpha$  nos estados ordenado e desordenado, e duas componentes paramagnéticas, representando a fase  $\varepsilon$ , com dois sítios cristalograficamente não equivalentes (aqui denominados  $\varepsilon$  e  $\varepsilon'$ ) conforme discutido no capítulo 6. O campo hiperfino da fase  $\alpha$  desordenada é maior devido a presença de um átomo Fe na primeira vizinhança do átomo sonda. Apenas o espectro da amostra 5Nb, por seu baixo teor de nióbio, não resolveu a componente ferromagnética desordenada, estando o campo magnético hiperfino da fase  $\alpha$  representado pelo valor médio.

As áreas subespectrais relativas variam conforme mostra a figura 5.7. Com o objetivo de se inferir as frações volumétricas das fases a partir das respectivas áreas subespectrais relativas, foi utilizado, para os dubletos, o fator de correção  $g = \frac{\text{at}\% \text{Fe}(\alpha)}{\text{at}\% \text{Fe}(\varepsilon)}$  que leva em conta a fração de átomos sonda  $^{57}\text{Fe}$  em cada uma das fases. Utilizou-se também o fator empírico  $f=2$  para amplificar as áreas subespectrais paramagnéticas quando as mesmas são comparadas com componentes subespectrais magnéticas, conforme descrito por Schwartz<sup>(31)</sup>. Ainda que o referido autor tenha proposto essa metodologia de correção para absorvedores pulverizados, o uso desse procedimento no presente caso (lâminas) leva a resultados comparáveis com aqueles obtidos da análise micrográfica, conforme mostra a tabela 5.1.

O gráfico da figura 5.8 mostra a variação do campo hiperfino das estruturas ordenadas e desordenadas presentes nas amostras FeCo-5Nb, 10Nb, 15Nb, 20Nb em função do conteúdo de Nb. Nesse mesmo gráfico estão representadas as médias ponderadas dos campos hiperfinos das mesmas amostras.

Os campos hiperfinos das ligas  $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$  para  $x = 0,40, 0,45, 0,50, 0,55$  e  $0,60$  em função da concentração de Fe são mostrados na figura 5.9. Embora ligeiramente alargados, os espectros referentes a estas amostras não aceitaram ajuste com mais do que um sexteto.

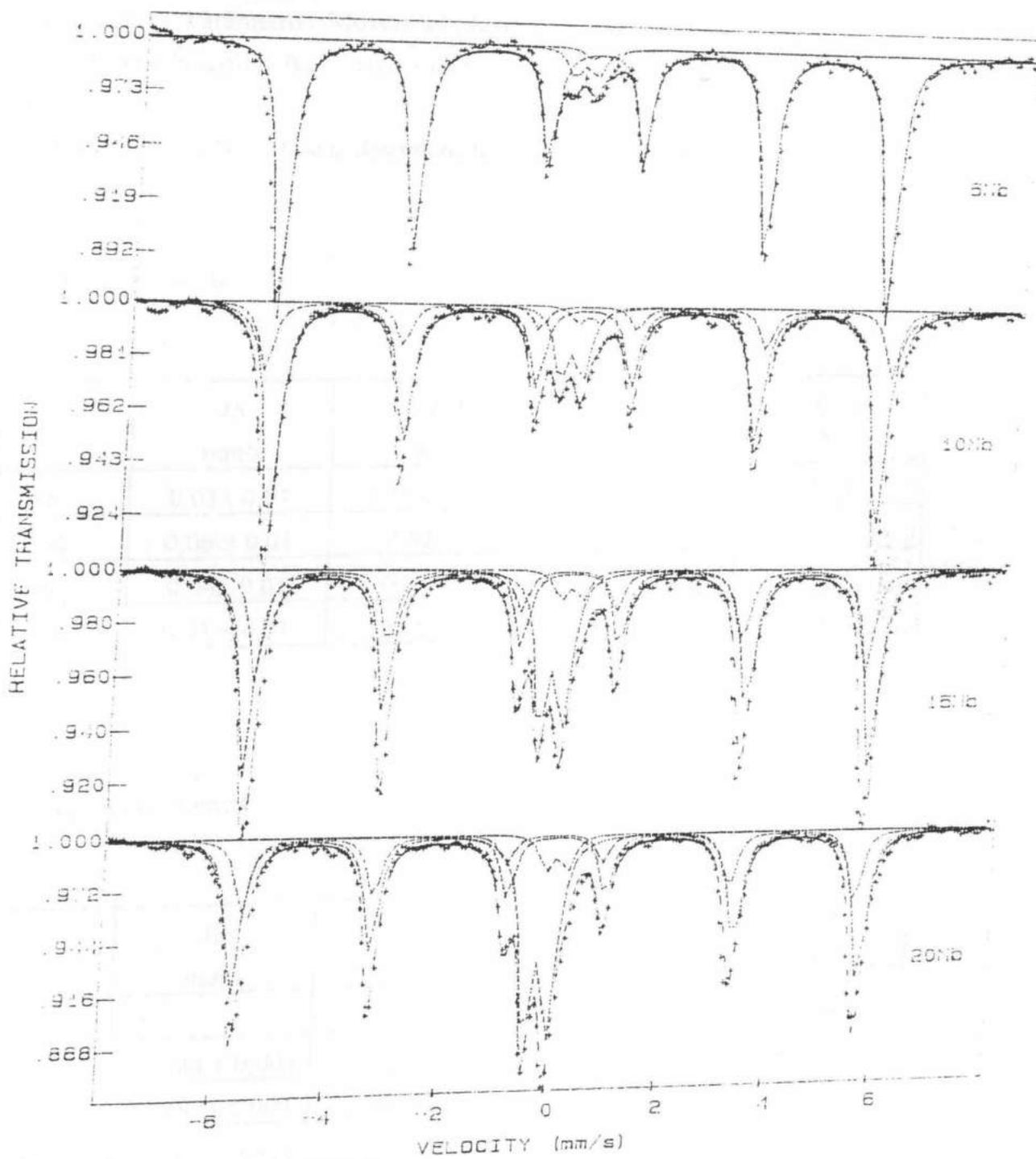


Figura 5.6 - Espectros Mössbauer das amostras FeCo-Nb, obtidos à temperatura ambiente.

Tabela 5.3 - Parâmetros Mössbauer (desvio isomérico IS, desdobramento quadrupolar  $\Delta Q$ , campo hiperfino  $B_{int}$  e área subspectral) das ligas FeCo-Nb, obtidos à temperatura ambiente.

a) fase  $\alpha$  ordenada; b) fase  $\alpha$  desordenada; c) fase  $\epsilon$  ; d) fase  $\epsilon'$

a) fase  $\alpha$  ordenada

	IS mm/s	$\Delta Q$ mm/s	$B_{int}$ Tesla	Área %
5Nb	$0,03 \pm 0,01$	$0,008 \pm 0,005$	$34,20 \pm 0,05$	85,8
10Nb	$0,06 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$34,30 \pm 0,05$	55,1
15Nb	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$34,38 \pm 0,06$	36,9
20Nb	$0,03 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$34,49 \pm 0,05$	23,3

b) fase  $\alpha$  desordenada

	IS mm/s	$\Delta Q$ mm/s	$B_{int}$ Tesla	Área %
5Nb	-	-	-	-
10Nb	$- 0,084 \pm 0,001$	$- 0,02 \pm 0,01$	$35,30 \pm 0,01$	13,0
15Nb	$- 0,087 \pm 0,004$	$- 0,01 \pm 0,01$	$35,55 \pm 0,04$	18,2
20Nb	$- 0,082 \pm 0,001$	$- 0,02 \pm 0,01$	$35,67 \pm 0,01$	18,2

c) fase  $\epsilon$

	IS mm/s	$\Delta Q$ mm/s	Área %
5Nb	$-0,22 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,08$	9,6
10Nb	$-0,22 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	25,4
15Nb	$-0,23 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,06$	36,7
20Nb	$-0,23 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,09$	46,9

d) fase  $\epsilon'$

	IS mm/s	$\Delta Q$ mm/s	Área %
5Nb	$-0,34 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,06$	4,7
10Nb	$-0,35 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	6,5
15Nb	$-0,34 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	8,2
20Nb	$-0,33 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,02$	11,7

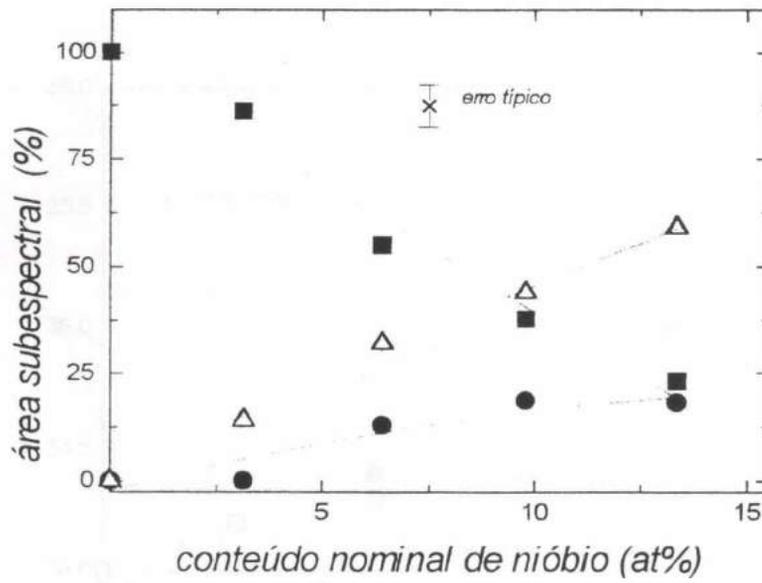


Figura 5.7 - Áreas dos subespectros Mössbauer das fases  $\alpha$ -ordenada (■),  $\alpha$ -desordenada (●) e  $\epsilon$  (Δ) em função do conteúdo nominal de Nb, em ligas FeCo-Nb.

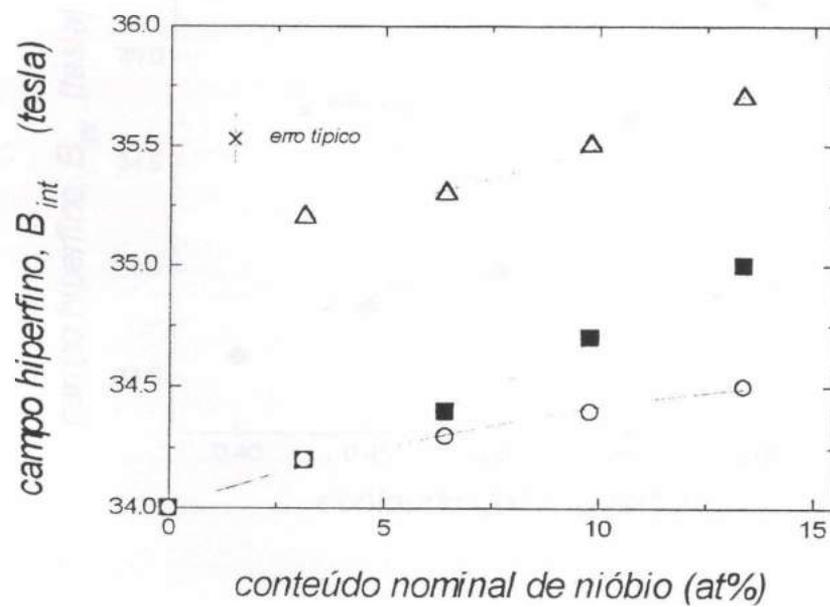


Figura 5.8 - Campo hiperfino médio da fase alfa ( $\blacksquare$ ) e dos subespectros  $\alpha'$ -ordenada (O),  $\alpha'$ -desordenada ( $\triangle$ ) em função do conteúdo nominal de Nb, em ligas FeCo-Nb.

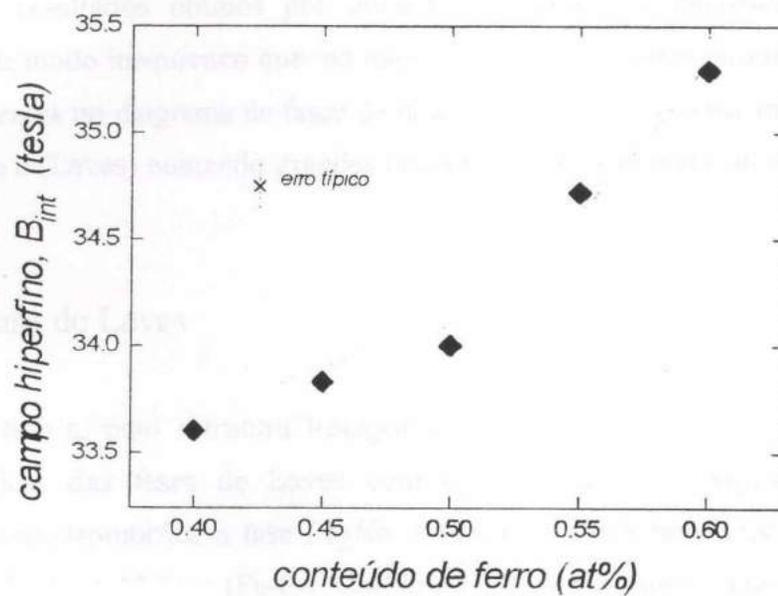


Figura 5.9 - Campo hiperfino das ligas  $Fe_{(x)}Co_{(1-x)}$  para  $0,40 \leq x \leq 0,60$ , estudadas no presente trabalho.

## Capítulo 6

# DISCUSSÃO

### 6.1 - Algumas fases do diagrama Fe-Co-Nb

Os resultados obtidos por difração de raios-X e microscopia óptica/eletrônica mostram de modo inequívoco que, no intervalo de composições estudado, apenas duas fases estão presentes no diagrama de fases de quasi-equilíbrio do sistema ternário Fe-Co-Nb. São elas: a fase  $\epsilon$  (Laves) contendo grandes proporções dos três elementos e a fase  $\alpha$  rica em Fe e Co.

#### 6.1.1 - Fase de Laves

A fase  $\epsilon$ , com estrutura hexagonal e relação  $c/a = (1,62 \pm 0,02)$ , tem todas as características das fases de Laves com estrutura do tipo  $MgZn_2$  <sup>(32)</sup> sendo, nessas circunstâncias, isomórfica à fase  $Fe_2Nb$ , a única com tais características presente nos três diagramas binários básicos (Fe-Co, Co-Nb e Nb-Fe). Isto nos permite afirmar que a adição de Co àquela liga binária pode ocorrer sem modificação morfológica até o limite de no mínimo cerca de 41at%Co. Isto pode ser explicado pelo fato de o Fe e o Co possuírem raios atômicos próximos, fornecendo uma relação geométrica (média) com o terceiro elemento (Nb) ainda favorável para a formação da fase de Laves com essas características. Nesse particular, até mesmo o Co puro forma com o Nb a fase de Laves  $Co_2Nb$ ; a única diferença é que nesse caso, a fase é cúbica com estrutura do tipo  $MgCu_2$  conforme foi dito no capítulo 3. Por este motivo, podemos considerar com alto grau de certeza que a fase de Laves está presente no diagrama ternário Fe-Co-Nb em toda a extensão  $(Fe_{1-x}Co_x)_2Nb$  com  $0 < x < 1$ , tendo certamente, em uma dada faixa de valores  $\Delta x$ , uma zona de transição estrutural entre os tipos  $MgZn_2/MgCu_2$ .

Considerando que os dados por EDX forneceram para  $\epsilon$  uma composição de aproximadamente 33at%Fe-41at%Co-26at%Nb, podemos concluir que, apesar de o Co ser

majoritário ( $x=0,55$ ), persiste a estrutura característica da fase de Laves rica em Fe (tipo  $MgZn_2$ ), o que sugere que a zona de transição estrutural (hexagonal/cúbica), referida no parágrafo anterior, se localiza em áreas do diagrama ternário ainda mais ricas em Co. Quanto à extensão do domínio dessa fase, relativa ao terceiro elemento (Nb), verificamos que o conteúdo de Nb (26at%) indica que  $\epsilon$  tem um campo de existência com faixa relativamente larga, estendendo-se, no limite pobre em Nb, a valores com cerca de 7at%Nb abaixo da estequiometria de Laves (33.3at%Nb). Esse valor indica que a amplitude (em %Nb) do domínio de  $\epsilon$  no diagrama ternário é ligeiramente superior aos limites das respectivas fases nos diagramas binários, conforme pode ser observado na figura 6.1.a.

A ocorrência de dois subspectros Mössbauer típicos de sistemas paramagnéticos, cujas áreas espectrais mantêm uma relação próxima de 4:1 e que crescem com o conteúdo nominal de Nb na mesma proporção do crescimento da fase  $\epsilon$  (conforme observado por difração de raios-X e microscopia), indica que essa fase apresenta dois sítios de Fe cristalograficamente não-equivalentes cujas populações são provavelmente proporcionais à relação referida acima. Os parâmetros hiperfinos associados à fase de Laves estudada neste trabalho (valores médios:  $IS = -0,22$  e  $-0,34$  mm/s e  $\Delta Q = 0,36$  e  $0,40$  mm/s, conforme a tabela 5.3.c e d) diferem dos relatados para a fase  $Fe_2Nb$  por Smith e Rawlings<sup>(29)</sup> ( $IS = -0,255$  mm/s) e por Raposo<sup>(28)</sup> ( $IS = -0,26$  e  $\Delta Q = 0,31$  mm/s). A existência dos dois sítios Fe e a diferença entre nossos parâmetros Mössbauer e os dos outros autores podem ser explicadas pela presença de átomos Co como participantes majoritários na composição dessa fase. Embora Raposo tenha associado um sexteto do espectro Mössbauer de ligas  $Fe_2(Co_xNb_{1-x})$  à fase  $Fe_2Nb$  contendo Co, nossos resultados nos remetem a uma conclusão diferente, atribuindo a ela um caráter paramagnético, como dito anteriormente. É evidente que esse caráter se deve primordialmente à alta concentração do elemento não magnético (26at%Nb) na mesma. Nossos resultados também mostram que os precipitados “gama ( $\gamma$ )”, referidos nos capítulos 1 e 2 (pequenas partículas paramagnéticas com estrutura fcc, depositadas na matriz  $\alpha$  de ligas FeCo com baixos teores de V ou Nb) não têm relação com a fase paramagnética aqui observada, a qual preferimos designar por “ $\epsilon$ ” pelos motivos já expostos. Sendo assim, a fase  $\gamma$  referida poderia ser resíduo da fase  $\gamma$  de alta temperatura de FeCo, rica em soluto, retida em  $\alpha$  como consequência das condições do tratamento térmico empregado.

### 6.1.2 - Fase $\alpha$

Tanto a estrutura cristalina (bcc) quanto os reduzidos teores de Nb registrados para a fase  $\alpha$  presente nas ligas Fe-Co-Nb aqui estudadas nos levam a concluir que ela tem praticamente todas as características da fase  $\alpha$  observada em ligas do sistema binário Fe-Co. O mesmo ocorre com os parâmetros hiperfinos, em especial os desdobramentos quadrupolares, próximos de zero - típicos de sistemas cúbicos - e os campos hiperfinos ( $B_{int}$ ) sempre superiores àquele observado para o Fe- $\alpha$ , como é o caso típico de ligas Fe-Co com altas concentrações de Fe, conforme pode ser observado através da curva de Slater-Pauling<sup>(6)</sup>.

É interessante notar que para concentrações nominais de Nb superiores àquela da liga 5Nb, são necessários dois sub-espectros ferromagnéticos para se obter um bom ajuste espectral, conforme mostra a tabela 5.3. A presença de dois sub-espectros magnéticos com campos hiperfinos próximos e superiores ao do  $\alpha$ -Fe é uma característica de sistemas que apresentam estruturas Fe-Co ordenadas (menor  $B_{int}$ ) e desordenadas (maior  $B_{int}$ )<sup>(12)</sup>. As áreas sub-espectrais dessas duas componentes magnéticas (que refletem as respectivas frações volumétricas, conforme exposto no Cap. 5) mostram que à medida que o conteúdo nominal de Nb na liga cresce, menores são os volumes relativos da fase  $\alpha$ -ordenada e maiores são os da  $\alpha$ -desordenada.

O crescimento desta última componente ( $\alpha$ -desordenada) tem um razoável paralelismo com a evolução da fase  $\epsilon$  (ver figura 5.7). Esta observação é um forte indicio de que o desenvolvimento das duas fases está correlacionado por algum fator que demanda explicação. Isto está discutido na Seção 6.3.

## 6.2 - Limites dos campos $\alpha$ e $\varepsilon$ e composição eutética

As micrografias apresentadas no Cap. 5 mostram a ocorrência de uma estrutura eutética em todo o intervalo de composições estudado. Com base nos dados apresentados na tabela 5.1, referentes à fração volumétrica ( $V$ ) desse constituinte (eutético), pode-se determinar os limites dos campos de fase  $\alpha$  ( $c_\alpha$ ) e  $\varepsilon$  ( $c_\varepsilon$ ) bem como a composição eutética ( $E$ ) do sistema. Para isto consideramos essas ligas como pertencentes a um sistema pseudo-binário (FeCo)-Nb. Desta forma, levando-se em conta a regra da alavanca para um sistema binário, montamos o sistema de equações:

$$\text{para ligas hipoeutéticas:} \quad \frac{c_\alpha - E}{c_\alpha - c_i} = \frac{1}{V_i}$$

$$\text{para ligas hipereutéticas:} \quad \frac{c_\varepsilon - E}{c_\varepsilon - c_j} = \frac{1}{V_j}$$

A aplicação dos valores da tabela 5.1 (usando os valores  $c_i$  e  $c_j$  em at%Nb) nos permitiu encontrar os seguintes valores:

$$c_\alpha = 0,8 \text{ at\%Nb}$$

$$c_\varepsilon = 15,2 \text{ at\%Nb e}$$

$$E = 12,4 \text{ at\%Nb}$$

O valor encontrado para  $c_\alpha$  é razoavelmente consistente tanto com resultados obtidos anteriormente por Persiano<sup>(12)</sup> (0,3at%Nb) como com o valor obtido por EDX para a fase  $\alpha$  (0,3at%Nb), e confirma que a solubilidade do elemento ternário em  $\alpha$  é realmente muito restrita, como também o é em Fe ou Co puros, mesmo considerando-se tratamentos em altas temperaturas.

O valor previsto para o limite do campo  $\epsilon$  (15,2at%Nb) é significativamente inferior aos valores obtidos por EDX para essa fase (cerca de 26at%Nb) e pode estar associado a erros de medidas em ambas as determinações. Essa discrepância diminui quando usamos um raciocínio semelhante (regra da alavanca), aplicado a dados relativos às frações volumétricas das próprias fases  $\alpha$  e  $\epsilon$ , também expressos na tabela 5.1. Esses cálculos nos levam a valores de  $c_{\epsilon}$  entre cerca de 20 e 30at%Nb que são bem mais consistentes com os observados por EDX.

O valor obtido para a composição eutética ( $E=12,4\text{at}\%Nb$ ) é bastante sugestivo, dado que os diagramas binários básicos Fe-Nb e Co-Nb apresentam pontos eutéticos em composições próximas a esse valor, ou seja 10,6 e 14,5at%Nb respectivamente. O valor aqui encontrado, associado ao sistema Fe-Co-Nb (i.e. misto dos dois sistemas básicos referidos) encontra-se muito próximo do valor médio (12,6at%Nb), indicando que o diagrama ternário em questão possui um vale-eutético que cruza linearmente o espaço do diagrama compreendido entre o ponto 10,6 at%Nb sobre a aresta Fe-Nb e 14,5at%Nb sobre a aresta Co-Nb (veja o vale-eutético representado na figura 6.1.a)

### 6.3 - Balanço composicional das fases *versus* propriedades estruturais e magnéticas

Pelas informações apresentadas e discutidas até aqui, verificamos que o aumento do conteúdo nominal de Nb nas ligas produz volumes crescentes da fase  $\epsilon$ . Esta, por sua vez, engloba praticamente todo o Nb da liga, além de ter uma concentração maior de Co (~41at%) do que de Fe (~33at%). Dado que todas as ligas foram preparadas com composições nominais equiatômicas em Fe e Co, concluímos que quanto maior for o conteúdo nominal de Nb na liga, mais pobre será o conteúdo de Co restante em  $\alpha$  (ou, em outras palavras, mais rica em Fe será a fase  $\alpha$ ). Nessas circunstâncias devemos esperar que o campo magnético hiperfino médio da fase  $\alpha$  tenda para valores cada vez mais elevados pois, como já vimos, esta fase é praticamente igual às ligas binárias Fe-Co e, nessas ligas, o valor

de  $B_{int}$  cresce com o aumento do teor de Fe (ver a figura 5.9 e a curva de Slater-Pauling - figura 2.5). Isto é exatamente o que ocorre, quando observamos o campo hiperfino médio dessa fase (ver figura 5.8). Através da comparação desses valores médios de  $B_{int}$  com os das ligas Fe-Co é possível se fazer uma estimativa do grau de desbalanceamento da proporção %Fe/%Co em relação ao valor nominal na liga (1,00). A tabela 6.1 mostra os valores obtidos através desse tipo de comparação.

Tabela 6.1

liga	%Fe / %Co em $\alpha$	at%Fe
5Nb	1,08	52
10Nb	1,17	54
15Nb	1,27	56
20Nb	1,38	58

À medida que a fase  $\epsilon$  se avoluma, percebemos que o desbalanceamento entre as proporções de Fe e Co na fase  $\alpha$  também cresce. Como consequência disto, é cada vez mais difícil se formar a superestrutura  $B_2$  (que exige iguais quantidades de Fe e Co) em toda a extensão de  $\alpha$ . Considerando que, à temperatura ambiente, a fase ordenada é termodinamicamente mais estável que a desordenada, é de se esperar que ela se forme em ligas como as estudadas aqui, dadas as condições de resfriamento lento (dentro de forno) como as por nós empregadas. Isto deve ocorrer, mesmo em ligas contendo  $\epsilon$ , ainda que em pequenas extensões e em proporções cada vez menores. Pode-se prever, desta forma, o aparecimento de setores da fase  $\alpha$  que se encontram no estado ordenado (i.e. com composição equiatômica - apropriada para a formação da superestrutura  $B_2$ ); prevemos também que outros setores de  $\alpha$ , ainda que mais ricos em Fe do que a composição média da fase (já que a superestrutura  $B_2$  também drena para si - de curta distância - átomos Co) se encontrem no estado desordenado. Isto se deve à falta da proporção equiatômica local, mesmo que a liga tenha sofrido resfriamento lento como ocorreu no presente caso. Por esse

raciocínio conclui-se que, à medida que o desbalanceamento médio da proporção Fe/Co em  $\alpha$  cresce, devido à presença da fase  $\varepsilon$ , maior será a proporção da fase desordenada e menor a da ordenada. O crescimento da fração volumétrica da fase  $\alpha$ -desordenada, paralelamente ao crescimento de  $\varepsilon$  e ao decréscimo da fase  $\alpha$ -ordenada (figura 5.7), confirma nossa hipótese. Este comportamento está em concordância com a proposta de Kawahara<sup>(9)</sup> quanto à formação das zonas LCD mencionadas na Seção 2.3. Nossas observações são, desta forma, uma evidência experimental do modelo proposto por aquele autor. Elas justificam também a razão pela qual a adição de Nb a ligas FeCo é capaz de retardar o tempo de reação de ordenamento em até duas ordens de grandeza, quando a comparamos com ligas FeCo e mesmo FeCoV, como foi observado por Persiano<sup>(12)</sup>. Acreditamos que a presença do entrelaçamento fino de fases, como visto nas micrografias mostradas no capítulo 5 (campo eutético), possa representar uma contribuição importante para as migrações atômicas de curto-alcance a que nos referimos.

## 6.4 - Diagrama de fases Fe-Co-Nb

Podemos propor, com base nos dados do presente trabalho, um primeiro esboço para o diagrama de fases de quasi-equilíbrio do sistema ternário Fe-Co-Nb para a região rica em Fe e Co e até cerca de 33at%Nb, apresentado nas figuras 6.1.a e 6.1.b. Com exceção de informações relativas às fases próximas ao vértice rico em Co, todos os dados referentes às ligas nesse campo foram direta ou indiretamente aqui investigados, tendo grandes possibilidades de figurar no diagrama completo desse sistema.

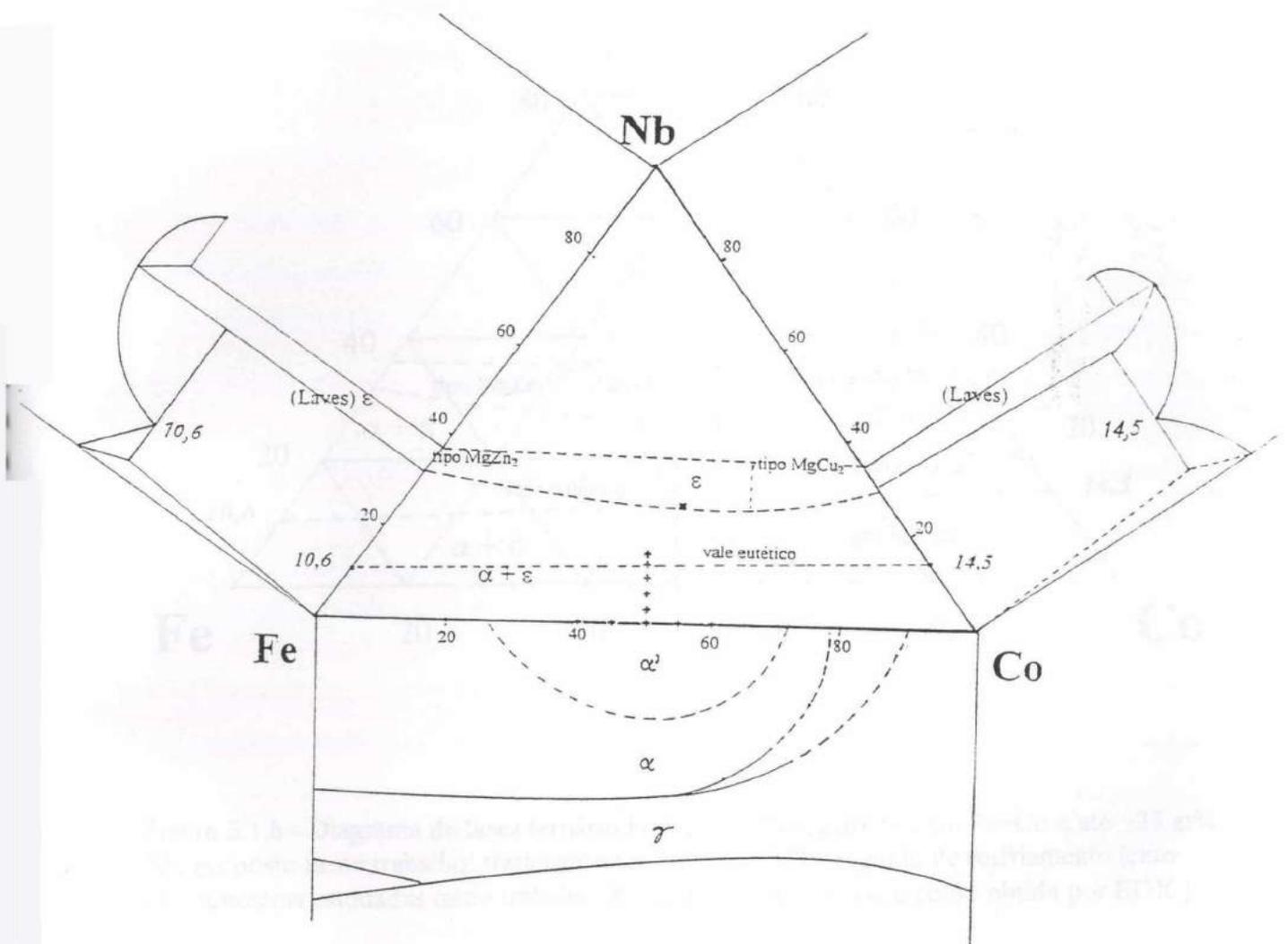


Figura 6.1.a - Esboço do diagrama de fases de quasi-equilíbrio do sistema Fe-Co-Nb, com os respectivos diagramas binários parciais, na região rica em Fe e Co e até cerca de 33at%Nb.

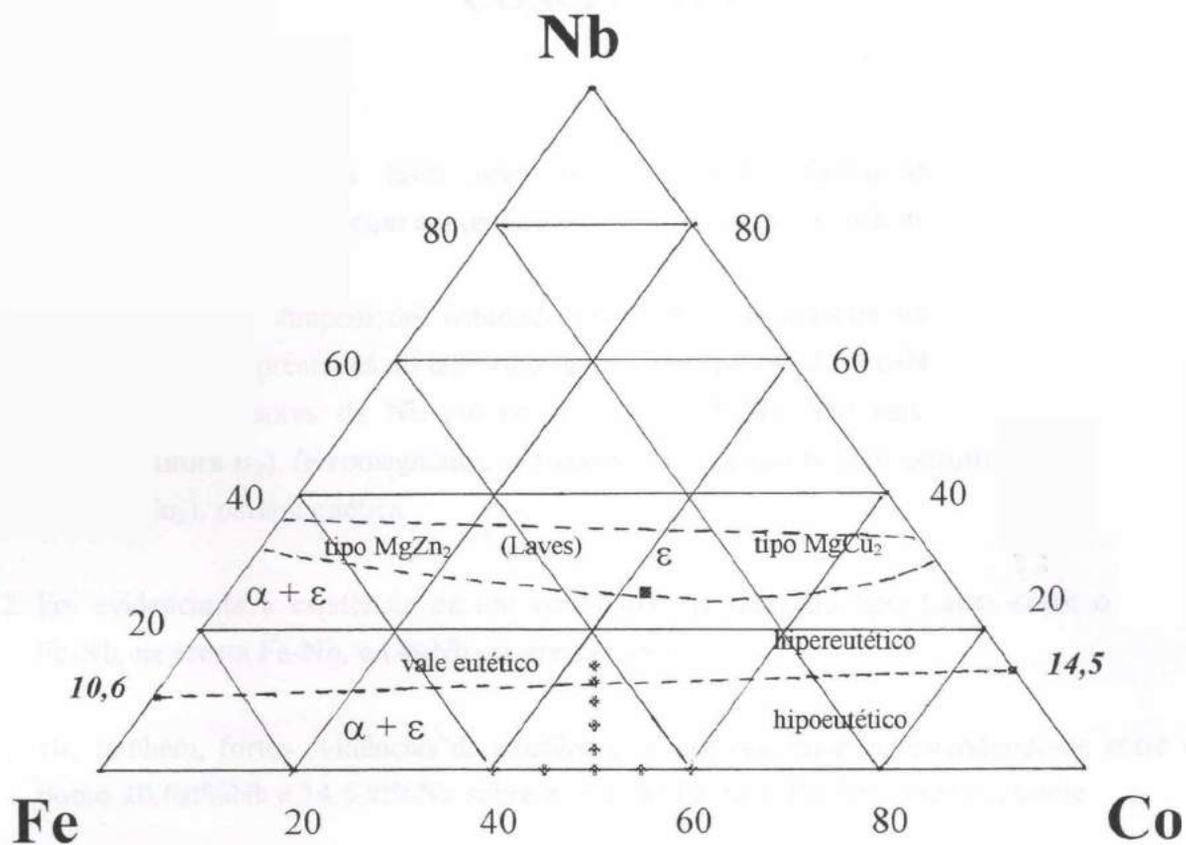


Figura 6.1.b - Diagrama de fases ternário Fe-Co-Nb, na região rica em Fe+Co e até ~33 at% Nb, proposto neste trabalho: tratamento térmico a 1100°C, seguido de resfriamento lento. (+ = amostras estudadas neste trabalho; ■ = composição da fase  $\epsilon$  como obtida por EDX.)

## CONCLUSÕES

Desse estudo das fases presentes no sistema Fe-Co-Nb, em composições equiatômicas de Fe e Co e com conteúdos minoritários de Nb, concluímos que:

1. No intervalo de composições estudado concluímos de maneira inequívoca que apenas duas fases estão presentes no lado rico em Fe do diagrama Fe-Co-Nb (entre 0 e cerca de 70 at%Co) e teores de Nb até cerca de 33 at%Nb. São elas: a fase  $\alpha$  (bcc ou superestrutura  $B_2$ ), ferromagnética, e a fase  $\epsilon$  (fase de Laves com estrutura hexagonal do tipo  $MgZn_2$ ), paramagnética.
2. Foi evidenciada a existência de um *continuum* de fases do tipo Laves entre o ponto  $Fe_2Nb$ , na aresta Fe-Nb, e  $Co_2Nb$ , na aresta Co-Nb.
3. Há, também, fortes evidências da existência de um vale eutético estendendo-se entre o ponto 10,6at%Nb e 14,5 at%Nb sobre as arestas Fe-Nb e Co-Nb, respectivamente.
4. A produção da fase  $\epsilon$ , rica em Nb e Co reduz o teor desse último elemento na fase  $\alpha$ , levando a um aumento do campo magnético hiperfino dessa componente magnética.
5. O desbalanceamento da condição equiatômica da fase  $\alpha$  faz o volume da fase de  $\alpha$ -desordenada crescer à medida que cresce o percentual nominal de Nb (e de  $\epsilon$ ) na liga, o que resulta em melhores propriedades mecânicas.

## PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

O diagrama de fases do sistema FeCoNb encontra-se em aberto para ser explorado. Uma análise termodiferencial (DTA) das amostras que foram aqui estudadas devem levar a conclusões mais definitivas sobre as fases  $\alpha$  e  $\epsilon$ , bem como levar à determinação de temperatura eutética.

A análise de ligas em diferentes pontos do diagrama, tais como  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{-Nb}$ , irá contribuir para a delimitação do campo de fase  $\epsilon$ .

Ligas com alto teor de Nb devem ser estudadas, em busca de informações sobre a existência de fase  $\mu$  semelhante àquela do sistema Fe-Nb.

A magnetometria de amostra vibrante é uma técnica que já está em uso no nosso departamento e poderá revelar melhor a influência da adição de Nb sobre as propriedades magnéticas das ligas do sistema FeCo/Nb.

Um efeito que se observa em ligas FeCo/V é a transformação de fase paramagnética em fase magnética por efeito de imagem. Este procedimento também deve ser empregado em ligas do sistema FeCo/Nb.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cullity, B. D., "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley Pub. Co. Inc. (1972)
2. Bozorth, R. M., "Ferromagnetism", Van Nostrand Co. Inc. 8<sup>a</sup>. ed. (1964)
3. Elmen, G. W., Patente Norte-americana n<sup>o</sup>. 1739572 (1929)
4. Oron, M., Shtrikman, S., Treves, D., J. Mat. Sci., 4 (1969), 581
5. Clegg, D. W., Tese de Doutorado, "Order-disorder in Iron-Cobalt Based Alloys", Univ. Sheffield (1971)
6. Chen, C. W., "Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials", Dover Pub. Inc. (1986)
7. Stanley, J. K., Yensen, T. D., Trans. Am. Inst. Elec. Eng., 66 (1947), 714
8. Pitt. C. D., Rawlings, R. D., Met. Sci., 17 (1983), 261
9. Kawahara, K., J. Mat. Sci., 18 (1983), 1709
10. Kawahara, K., Uehara, M., J. Mat. Sci., 19 (1984), 2575
11. Orrock, C. M., Tese de Doutorado, "The Effect of Alloying Additions on the Microstructure and Properties of Soft Magnetic Equiatomic FeCo Alloy", Univ. de Londres (1985)
12. Persiano, A. I. C., Tese de Doutorado, "Structure and Physical Properties of Soft Magnetics FeCo Based Alloys", Univ. de Londres (1986)

13. Persiano, A. I. C., Rawlings, R. D., J. Mater. Eng., 12, 1 (1990), 21
14. Rezende, M. F. S., Mansur, R. A., Pfannes, H-D., Persiano, A. I. C., Hyp.Int., 66 (1991), 319
15. Reynor, G. V., Rivlin, V. G., Int. Metals Reviews, 28, 4 (1983), 211
16. Reed-Hill, R.E., "Physical Metallurgy Principles", D. Van Nostrand Co. Inc, Princeton, 5<sup>a</sup> ed. (1968)
17. Fine, M. E., Ellis, W. C., Trans. AIMME, 194 (1952), 1079
18. Nishizawa, T., Ishida, K., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5, 3(1984), 250
19. Chen, C. W., Phys. Letters, 7 (1963), 16
20. Fiedler, H.C., Davis, A. M., Metal. Trans., 1 (1970), 1036
21. Soares, A., Silva, S. S. C., Silva S. F., Alencar, D. A., Persiano, A. I. C., Non-Destructive Testing, 92 (1992), 1313
22. Rezende, M. F. S., Lacerda, A. M., Pfannes, H.-D., Mansur, R. A., Ardisson, J. D., Persiano, A. I. C., Hyp. Int. 83 (1994), 231
23. Elliot, R. P., "Constitution of Binary Alloys - first supplement", McGraw-Hill (1965)
24. Shunk, F. A., "Constitution of Binary Alloys - second supplement", McGraw-Hill (1969)
25. Bejarano, J. M. Z., Tese de Doutorado, "Estudo do Diagrama Ternário Ferro-Alumínio-Nióbio", Unicamp (1993)

26. Goldschmidt, H. J., J. Iron Steel Inst. 194,160 (1960)
27. Bejarano, J. M. Z., Gama, S., Ribeiro, C. A., Ffenberg, G. , Z. Metallkd, 84 (1993) 160
28. Raposo, M. T., Dissertação de Mestrado, "Investigação Mössbauer de Ligas dos Sistemas Fe-Nb e  $\text{Fe}_2(\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x})$ ", UFMG, (1993)
29. Smith, A.W., Rawlings, R.D., Phys. Stat. Sol. A, 22 (1970), 491.
30. Raposo, M. T., Ardisson, J. D., Persiano, A. I. C., Mansur, R. A., Hyperfine Interactions, 83 (1994), 235
31. Schwartz, L. H., "Applications of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press, ed. R. L. Cohen, vol. 1 (1976)
32. Mansur, R. A., Tese de Doutorado, "Aplicação do Efeito Mössbauer ao Estudo de Propriedades Físicas do Sistema  $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$ ", UFMG, (1985)

## ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA - EDX

O espectrômetro de dispersão de energia (EDX) é um detector de fótons de raios-X gerados pela ionização de camadas mais internas dos átomos dos elementos presentes em uma dada amostra. Sua principal qualidade é a rapidez em coletar e, simultaneamente, apresentar dados de raios-X numa larga faixa de energias, apesar de sua relativamente baixa resolução ( $\Delta E \sim 150$  eV). O EDX é colocado como um estágio do Microscópio Eletrônico Analítico<sup>##</sup>.

O processo de detecção de raios-X é mostrado na figura A-1. Fótons de raios-X gerados nas camadas mais internas na amostra entram no detector, criando pares elétron-buraco num cristal de silício “banhado” em lítio. Esse pulso de carga, que é proporcional à energia do raio-X incidente, é amplificado e discriminado de acordo com a sua energia, sendo processado no canal adequado de um analisador de multicanal (MCA).

O detector é cercado por um tubo de alto-vácuo isolado e fechado por uma fina janela de berilo (cerca de  $7,5\mu\text{m}$  a  $12\mu\text{m}$  de espessura). O conjunto todo é resfriado a nitrogênio líquido para minimizar o ruído eletrônico.

O espectro EDX que se obtém, usando um microscópio eletrônico analítico, é um histograma de intensidade de raio-X em função da energia e consiste de vários picos, aproximadamente gaussianos, característicos dos elementos presentes no volume analisado, superpostos a um background (contínuo de intensidades). Os picos característicos são devidos aos raios-X emitidos pelos átomos ionizados quando estes retornam ao estado fundamental e, portanto, identificam cada elemento presente na amostra. O background é devido aos raios-X produzidos quando elétrons são retardados pelas interações inelásticas com os núcleos na amostra.

Há duas variáveis do detector que necessitam ser calibradas: a resolução e a espessura da janela de Be. A resolução é definida como a largura total a meia altura do

---

<sup>##</sup> Ver “Principles of Analytical Electron Microscopy”, D.C. Joy et al., Plenum Press, NY (1986)

pico Mn-K $\alpha$  (5.898 keV). Quanto à janela de Be, sua integridade é ameaçada pela interação com elétrons de alta energia e pelo esforço induzido pelo vácuo permanente e, portanto, deve ser suficientemente espessa para resistir a esse esforço e suficientemente fina para não interferir na passagem da radiação.

Antes de analisar o espectro EDX é necessário tomar algumas precauções para assegurar que

(a) os raios-X detectados partam somente da região de interesse da amostra e

(b) a região de interesse da amostra seja composicionalmente a mesma do volume que a envolve.

Efeitos instrumentais podem produzir raios-X espúrios que, apesar de partirem aparentemente da amostra, não são originados no ponto de análise. Quaisquer efeitos dessa espécie reduziriam a precisão na quantificação e o mínimo de massa fracional que é detectável. Em particular, sob essas circunstâncias, é impossível a detecção inequívoca de pequenas quantidades de um certo elemento, numa matriz de outro elemento, se o elemento de interesse também está presente em qualquer outro lugar na amostra.

Antes da análise quantitativa de raios-X em um Microscópio Eletrônico Analítico, certas variáveis instrumentais devem ser otimizadas para assegurar que a quantificação é precisa e que existem as melhores condições para detectar pequenas quantidades um elemento particular. Nesses casos, a contagem estatística de raios-X pode ser um fator limitante na quantificação. Portanto, é essencial maximizar tanto a contagem total quanto a taxa de contagem dos raios-X característicos de interesse. O tempo de aquisição da contagem dos raios-X deve ser pequeno o suficiente para garantir que a varredura da amostra não degrade a resolução espacial desejada. A resolução espacial é otimizada por sondas pequenas e amostras finas e, essas condições são exatamente opostas àquelas requeridas para gerar altas taxas de contagem.

O processo de quantificação do espectro EDX requer aquisição do máximo de intensidade dos raios-X característicos acima do background contínuo. Isso envolve a remoção do background e a determinação das intensidades relativas dos picos característicos. Os métodos usados para separar picos de raios-X característicos do

background podem ser classificados em duas categorias: modulação do background e filtragem do background.

A modulação do background consiste em calcular ou medir a distribuição contínua de energia e combiná-la com uma descrição matemática da função resposta do detetor. A função resultante é então usada para calcular um background médio que possa ser subtraído da distribuição espectral observada.

A filtragem do background ignora a física de produção, emissão e detecção de raios-X; o background é visto como um sinal indesejável que deve ser removido por modificação da distribuição de frequências do espectro. Um algoritmo simples que serve de filtro digital para espectros de energia dispersiva de raios-X foi desenvolvido por Chamber (ref. 1977) e consiste em tomar a média das contagens em um grupo de canais adjacentes e conferir essa média ao canal central do intervalo equivalente, repetindo-se o procedimento quando o filtro avança passo a passo através do espectro. O resultado é o espectro filtrado.

Para quantificação do espectro EDX filtrado, as intensidades dos picos característicos  $I_A$ ,  $I_B$ , etc. dos elementos de interesse são convertidas diretamente em valores de porcentagem em peso (wt%) de cada elemento  $C_A$ ,  $C_B$ , etc. presente na região focalizada.

Faz-se uma correção dos valores indicados pelo EDX para torná-los correspondentes à composição real da amostra. O método utilizado requer a determinação da concentração média dos componentes. Para isso, a amostra é focalizada em plano geral e as concentrações obtidas são convertidas para os valores nominais em porcentagem atômica dos elementos presentes. Os valores normalizados devem ser mais uma vez corrigidos levando-se em conta a parcela de contribuição que cada tipo diferente de estrutura morfológica apresentada tem na constituição da amostra como um todo. A precisão desse método depende dos pequenos volumes envolvendo a região de interesse.