

**Tese de Doutorado em Física**

**Propriedades estruturais e magnéticas de  
compostos intermetálicos Nd-Fe(Co)-Ru-B-C na  
fase tetragonal  $\phi$  ( $P4_2/mmm$ ).**

João Alberto Valcanover

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



## **Tese de Doutorado em Física**

### **Propriedades estruturais e magnéticas de compostos intermetálicos Nd-Fe(Co)-Ru-B-C na fase tetragonal $\phi$ ( $P4_2/mmm$ ).**

João Alberto Valcanover

Trabalho apresentado ao curso de Pós-graduação em Física, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Clederson Paduani

*À minha família,  
sou grato pelo  
apoio. Ao meu  
pai, Romualdo  
e minha mãe  
Olga. À minha  
mulher, Roselei,  
agradeço pelo  
companheirismo  
e paciência. Aos  
meus filhos João  
Paulo, Barbara e  
Vanessa.*

## Agradecimentos

Ao professor **Clederson Paduani** pela excelente orientação, com muita paciência e dedicação.

Ao professor **José Domingos Ardisson**, do Centro de Desenvolvimento de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), pelas medidas de raios-X, espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura, metalografia e pela valiosa co-orientação no trabalho.

À Professora **Maria Irene Yoshida**, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pelas medidas de termogravimetria.

Aos funcionários do Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Enfim, à todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

## Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades magnéticas intrínsecas e estruturais de quatro sistemas de ligas:  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ ,  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ ,  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$  e  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{72-x}\text{Ru}_x\text{C}_{11}\text{B}$ . O foco de atenção é particularmente a fase tetragonal  $\phi$  (2:14:1) (grupo de espaço  $P4_2/mmm$ ). Para isto foram utilizadas as técnicas experimentais de difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização, termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura e análise metalográfica. As amostras foram preparadas por fusão à arco voltaico a partir da mistura nominal dos elementos de pureza eletrolítica (99,9 %). O propósito desta investigação é observar o efeito da substituição parcial do Fe ou Co pelo Ru nas propriedades magnéticas destas ligas, além de analisar comparativamente o efeito da contribuição da sub-rede 3d com a presença de Fe ou Co, com a introdução de um elemento 4d, o Ru (isoeletrônico do Fe), nas propriedades magnéticas desses materiais. Desde o advento dos chamados supermagnetos, à base de terras raras com metais de transição, surgiu uma grande expectativa de produzir materiais magnéticos de alto desempenho e baixo custo, e um grande esforço foi empreendido para encontrar novos materiais ainda melhores. Inicialmente grande atenção foi dada aos compostos à base de boro, os chamados boretos. Com a descoberta de que o boro pode ser substituído pelo carbono, surgiu um grande interesse pela família dos carbetos, gerando em seguida os boro-carbetos, que apresentam coercividades muito maiores do que os boretos convencionais. Uma grande anisotropia magnetocristalina ocorre nesses sistemas, devido basicamente à contribuição da sub-rede dos terras raras. Compostos do tipo  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  têm campos cristalinos idênticos e a interação de troca 3d-4f é praticamente a mesma em ambos. A substituição de carbono por boro reduz a temperatura de Curie em cerca de 30-40 K, e o momento magnético médio diminui. Por outro lado, os custos de produção são bem menores para os carbetos, que apresentam ainda elevada magnetização de saturação e alta suscetibilidade diferencial em campos magnéticos intensos, o que ainda não é bem esclarecido. Neste sentido o presente estudo é dedicado à salientar as peculiaridades desses intermetálicos focalizando o efeito da variação da constituição química da sub-rede 3d (ao trocar Fe por Co e/ou Ru) e da concentração dos constituintes em boretos e correspondentes carbetos assim como em suas combinações (boro-carbetos).

## Abstract

In this work is performed a study of the structural and magnetic properties of four alloy systems:  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ ,  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ ,  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_xC_7\text{B}$  and  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{72-x}\text{Ru}_xC_{11}\text{B}$ . The focus of attention is particularly on the  $\phi$  phase (2:14:1) (space group  $\text{P4}_2/\text{mmm}$ ). For this purpose the experimental techniques of X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, magnetization measurements, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and metallographic analysis were used. The samples were prepared by arc melting the nominal mixtures of the elements of electrolytic purity (99.9%). The purpose of this investigation is to observe the effect of the partial substitution of Fe or Co by Ru on the magnetic properties of these alloys. Moreover to analyze comparatively the effect of the contribution of the 3d sublattice with the presence of Fe or Co, with the introduction of a 4d element, Ru (isoelectronic of Fe), on the magnetic properties of these materials. Since the advent of the so-called supermagnets, based on the rare earth with transition metals, there is a large expectation for the production of low cost and high performance magnetic materials and a great effort was devoted in obtaining even better new materials. Initially great attention was given to the compounds based on boron, the borides. With the discovery that boron can be replaced by carbon, it arises a great interest for the family of carbides, giving rise to the boro-carbides, which have coercivities much larger than conventional borides. A large magnetocrystalline anisotropy occurs in these systems, basically due to the contribution of the rare earth sublattice. Compounds like  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  have identical crystalline fields and the exchange interaction 3d-4f is practically the same in both of them. The substitution of carbon for boron decreases the Curie temperature in about 30-40 K, and the average magnetic moment has a small decrease. On the other hand the production costs are much smaller for the carbides, which have a large saturation magnetization and an extraordinarily high differential susceptibility in high magnetic fields, which still is not well understood. In this sense, the present study is devoted to highlighting the peculiarities of the magnetic properties of these intermetallics focusing on the effect of the change in the chemical composition of the 3d sublattice (by changing Fe or Co by Ru) and of the concentration of constituents in the borides and corresponding carbides as well as in their combinations (boro-carbides).

# Conteúdo

Agradecimentos . . . . .	ii
Resumo . . . . .	iii
Abstract . . . . .	iv
<b>1 Magnetismo e materiais magnéticos</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Campo magnético . . . . .	2
1.3 Permeabilidade magnética . . . . .	3
1.4 Suscetibilidade magnética . . . . .	3
1.5 Ferromagnetismo . . . . .	5
1.5.1 Domínios Magnéticos . . . . .	5
1.5.2 Aproximação do Campo Médio Molecular . . . . .	10
1.5.3 Interação de Troca . . . . .	12
1.5.4 Ferromagnetismo de Bandas . . . . .	14
1.6 Ferrimagnetismo e antiferromagnetismo . . . . .	15
1.7 Anisotropia . . . . .	16
1.7.1 Anisotropia Magnetocristalina ( $E_M$ ) . . . . .	16
1.7.2 Anisotropia de Forma . . . . .	18
1.7.3 Anisotropia Magnetoelástica . . . . .	19
<b>2 Evolução dos ímãs permanentes</b>	<b>21</b>
2.1 Compostos à base de terras raras, ferro e boro (boretos TR-Fe-B)	23
<b>3 Metodologia</b>	<b>28</b>
3.1 Preparação das amostras . . . . .	28

<b>4</b>	<b>Sistemas estudados</b>	<b>30</b>
4.1	Sistema de ligas $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ . . . . .	31
4.1.1	Introdução . . . . .	31
4.1.2	Resultados e discussão . . . . .	32
4.2	Sistema de ligas $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ . . . . .	45
4.2.1	Introdução . . . . .	45
4.2.2	Resultados e discussão . . . . .	47
4.3	Sistema de ligas $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$ . . . . .	55
4.3.1	Introdução . . . . .	55
4.3.2	Resultados e discussão . . . . .	55
4.4	Sistema de ligas $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{72-x}\text{Ru}_x\text{C}_{11}\text{B}$ . . . . .	63
4.4.1	Introdução . . . . .	63
4.4.2	Resultados e discussão . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>72</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>75</b>

# Capítulo 1

## Magnetismo e materiais magnéticos

Existe uma variedade imensa de diferentes tipos de materiais magnéticos, e o conhecimento das peculiaridades desses materiais, no tocante às suas propriedades estruturais e magnéticas é crucial em aplicações tecnológicas as mais diversas. Dependendo da causa e intensidade com que se manifesta nos materiais, o magnetismo pode ser classificado primariamente como: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Contudo, no caso de metais magnéticos em geral um interesse maior é voltado para materiais ferromagnéticos, devido às inúmeras aplicações tecnológicas que proporcionam.

### 1.1 Introdução

Se colocarmos um ímã entre limalhas de ferro observamos que, ao tirá-lo, há uma densidade maior de limalhas presas nos extremos do que na parte central da barra. Os extremos são denominados pólos magnéticos. Estes não aparecem de forma isolada, pois sua manifestação se dá aos pares. Assim, de maneira análoga à lei de Coulomb para a eletrostática, define-se a força  $F$  entre dois pólos  $m_1$  e  $m_2$ , que ocorrem entre dois magnetos cilíndricos, como [28]:

$$F = k \frac{m_1 m_2}{r^2} . \quad (1.1)$$

Onde  $k = 1$  no cgs e  $k = 1/\mu_0 c^2$  no SI.

Um pólo gera um campo magnético ao seu redor responsável por exercer uma força sobre outro pólo próximo. Esta força é proporcional ao campo ou à *intensidade do campo magnético*  $H$ :

$$\vec{F} = m\vec{H} . \quad (1.2)$$

Onde  $H$  é medido em Oersted (Oe) no cgs, e A/m no SI, no caso do campo magnético ser produzido por uma corrente elétrica (1 A/m=0,0126 Oe).

Podemos definir momento de dipolo magnético, considerando que os dipolos são reais e que os pares de polos  $+m$  e  $-m$  estão situados nas extremidades de um cilindro de comprimento  $l$  e área  $A$ , onde  $l \gg A$ , assim:

$$\vec{\mu} = m\vec{l} . \quad (1.3)$$

O momento magnético  $\vec{\mu}$  situado em um campo  $\vec{B}$  está sujeito a um torque

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} , \quad (1.4)$$

onde pode-se deduzir que a energia potencial associada é dada por:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} . \quad (1.5)$$

Na prática trabalha-se com amostras macroscópicas compostas de vários momentos magnéticos microscópicos. A grandeza que representa o estado magnético de um material é o *vetor magnetização* ( $\vec{M}$ ). Ele é definido como a soma de todos estes momentos magnéticos elementares por unidade de volume,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i , \quad (1.6)$$

onde a somatória é feita sobre todos os pontos  $i$  nos quais há dipolos de momento  $\vec{\mu}_i$  no interior do volume  $V$ .

## 1.2 Campo magnético

O vetor campo magnético  $\vec{H}$  está relacionado com a corrente que gera o campo. Já o vetor indução magnética  $\vec{B}$  depende da corrente e da magnetização do meio. Assim no vácuo,

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}, \quad (1.7)$$

onde

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T.m/A}, \quad (1.8)$$

é chamada permeabilidade magnética no vácuo. Em meios materiais

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (1.9)$$

em Weber/m<sup>2</sup> ou Tesla ( $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$ ).

Na presença de um campo magnético cada material responde de acordo com suas propriedades atômicas e moleculares. Quando se coloca um material num campo magnético podemos medir duas grandezas importantes que são a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), e a permeabilidade magnética ( $\mu$ ).

### 1.3 Permeabilidade magnética

Quando se coloca um pedaço de ferro no campo magnético de um ímã observa-se que as linhas de força do campo magnético sofrem uma modificação, aproximando-se do pedaço de ferro, como se preferissem passar através dele ao invés de continuar pelo ar. Por isso se diz que o ferro é mais *permeável* do que o ar às linhas de força. A permeabilidade é uma característica importante de um material, pois quanto mais permeável for, mais facilmente pode ser magnetizado.

A permeabilidade magnética  $\mu$  é definida como a razão entre  $B$  e  $H$ . Para melhor representar um fenômeno físico é mais correto utilizar a permeabilidade diferencial, quando temos  $B$  em função de  $H$ , definida como:

$$\mu = \left( \frac{dB}{dH} \right)_{H=0}. \quad (1.10)$$

Esta equação é válida para qualquer material desde que a função  $B(H)$  seja conhecida.

### 1.4 Suscetibilidade magnética

A resposta de um material em relação a um campo aplicado  $\vec{H}$ , caracterizada pelo comportamento da magnetização  $\vec{M}$ , é representada pela susceptibilidade

magnética ( $\chi$ ). Se a magnetização é induzida na mesma direção do campo aplicado,  $\chi$  é definida por

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{H} , \quad (1.11)$$

A relação entre  $\mu$  e  $\chi$  é dada por

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) , \quad (1.12)$$

O valor da suscetibilidade varia de  $10^{-5}$  em materiais fracamente magnéticos até  $10^6$  em materiais fortemente magnéticos. Em alguns casos a suscetibilidade é pequena e negativa. Em outros casos a relação entre  $M$  e  $H$  é não-linear, de modo que a susceptibilidade varia com a intensidade do campo magnético. Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados como:

Material	$\chi$	$\mu$
Diamagnético	$< 0$	$< 1$
Paramagnético	$> 0$	$> 1$
Ferromagnético	$\gg 0$	$\gg 1$

Existem ainda outros tipos de comportamento magnético, como o meta-magnético, superparamagnético, vidros de spins, etc.... A completa caracterização dos materiais magnéticos envolve uma variedade de técnicas experimentais. As duas principais são: medidas de magnetização e suscetibilidade magnética. Em geral mede-se a magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura constante, chamada curva ou isoterma de magnetização  $(M \times H)_T$ . A suscetibilidade em função da temperatura é outra técnica muito utilizada, e informa como o comportamento magnético depende da micro-estrutura, composição química, processamento do material, etc.... Muitas vezes estas técnicas não são suficientes para elucidar completamente o comportamento magnético, principalmente o microscópico, e outras técnicas complementares se fazem necessárias, como: difração de nêutrons, ressonância magnética, micro ondas, espectroscopia Mössbauer, resistividade, etc.... Todas essas medidas são, em geral, feitas em função de um campo magnético aplicado e da temperatura.

## 1.5 Ferromagnetismo

Materiais formados com os elementos Fe, Co, Ni puros ou em ligas com outros elementos apresentam uma alta saturação magnética à temperatura ambiente. Eles têm uma magnetização espontânea abaixo de uma certa temperatura, chamada de temperatura crítica  $T_C$  (ou temperatura de Curie). A temperatura de Curie é a temperatura em que o comportamento de um material ferromagnético muda de ferromagnético para paramagnético. Esta magnetização nos materiais magnéticos é possível porque existe interação entre os momentos atômicos que os ordena direcionalmente, resultando em um momento magnético total não nulo. Para temperaturas bem abaixo da temperatura de Curie,  $T \ll T_C$ , os momentos magnéticos ( $\mu$ ) de um material ferromagnético tendem a se alinhar na mesma direção. No entanto, numa amostra macroscópica, o momento magnético é muito menor que o de saturação, sendo necessária a aplicação de um campo externo para saturar o material. Isto ocorre tanto em policristais como em monocristais. A razão disso é a presença de domínios magnéticos.

### 1.5.1 Domínios Magnéticos

Domínios magnéticos são regiões discretas, distribuídas no volume de um material magnético onde os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente. Quando se aplica um campo magnético externo  $\vec{H}$  ocorre modificação na estrutura de domínios do material para minimizar a energia magnética. A energia associada ao campo e aos momentos magnéticos é denominada energia Zeeman [5]. Esta energia é dada por:

$$E_{Zeeman} = -\vec{M}_S \cdot \vec{H} \quad (1.13)$$

Um material magnético pode ser subdividido em domínios com diferentes orientações para o vetor magnetização. Dentro de um domínio, a magnetização é uniforme e igual à magnetização de saturação ( $M_S$ ), mas domínios diferentes são magnetizados em direções diferentes. A região de transição entre domínios adjacentes é chamada parede de domínio. A presença de domínios ferromagnéticos foi prevista por P. Weiss, em 1907. A primeira verificação experimental da presença de domínios ferromagnéticos foi feita por Barkhausen, em 1919. Em 1932, Bloch mostrou teoricamente que a vizinhança entre domínios não é brusca na escala atômica, mas a mudança de spins

é gradual de um domínio para outro. Estas são chamadas paredes de Bloch. O tamanho de um domínio foi considerado menor que  $10^{-2}$  mm de diâmetro. Todos os fatores citados anteriormente, como anisotropia magnética, magnetostricção, estrutura das paredes, influenciam na magnetização espontânea de um material.

A subdivisão de um ferromagneto em domínios magnéticos, assim como a magnetização do sistema pela aplicação de um campo externo, dependem dos mecanismos pelos quais os domínios magnéticos alteram suas formas e orientações. A estrutura de domínios de um material ferromagnético é determinada pela minimização da energia. Na Figura 1.1 observa-se uma amostra magnetizada espontaneamente em uma única direção. Tem-se somente um domínio. Como consequência disso, pólos são formados na superfície do material dando origem a um campo desmagnetizante. No caso (b) da figura a energia magnetostática cai pela metade já que se tem dois domínios magnetizados em direções opostas. Para  $N$  domínios a energia magnetostática é  $\frac{1}{2}N$  da energia inicial. Isto se deve à redução da extensão dos pólos magnéticos. Esta divisão ocorre até que a energia para criar uma parede (entre dois domínios opostos), seja maior do que a redução da energia magnetostática.

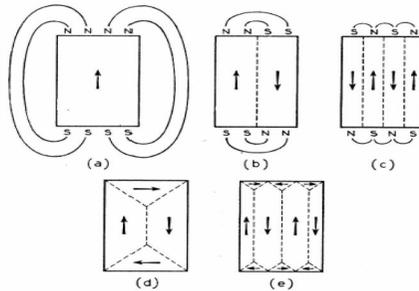


Figura 1.1: Estrutura de domínios formada em um cristal ferromagnético a partir da rotação até o seu estado desmagnetizado. (a) Esquema mostrando um único domínio; (b) amostra com dois domínios magnetizados em sentidos opostos; (c) quatro domínios; (d) e (e): materiais com magnetização total mínima [39].

Pode-se ter arranjos de domínios onde a energia total é mínima, como nos casos (d) e (e) da Figura 1.1. O processo de magnetização envolve mudança na estrutura de domínios (movimento das paredes entre domínios) e na direção

da magnetização de cada domínio (rotação de domínios). A Figura 1.2 mostra a magnetização pelo movimento de paredes e pela rotação dos domínios.

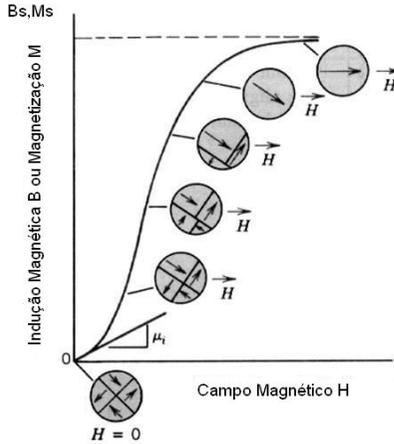


Figura 1.2: Curvas de magnetização para um material ferromagnético [39].

A caracterização macroscópica dos materiais ferromagnéticos é feita pelas curvas de magnetização ( $M \times H$  ou  $B \times H$ ), chamadas de curvas de histerese, como indicado na Figura 1.3. A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado é determinada pelo comportamento dos domínios. Partindo de uma amostra desmagnetizada, isto é, com  $M(H = 0) = 0$ , na primeira região, a curva tem origem com uma inclinação finita

$$\mu_0 = \frac{dB}{dH}, \quad (1.14)$$

onde  $\mu_0$  é chamada de permeabilidade inicial ou suscetibilidade ( $\chi$ ) inicial no caso da curva  $M \times H$ . A curva segue aumentando a magnetização até atingir a saturação. A primeira parte da curva obedece à relação de Rayleigh:

$$B = \mu_0 H + v H^2, \quad (1.15)$$

com  $v = d\mu/dH$  constante. Nesta parte o processo é reversível, isto é, se o campo aplicado for removido, os domínios voltam à configuração inicial, seguindo o caminho inverso na curva, sem apresentar histerese. A segunda

parte da curva é atingida com o aumento do campo, e a magnetização cresce em razão dos deslocamentos das paredes de domínio, sendo agora irreversível devido às imperfeições no material. Nesta região de maior inclinação na curva, a permeabilidade máxima é alcançada ( $\mu = B/H$ ). Na última parte da curva, a permeabilidade decresce gradualmente até a saturação. Após atingida a saturação, ao diminuir o campo aplicado  $H$  até zero, a curva não retorna pelo mesmo caminho ( ver Figura 1.3). Ela se abre e passa em  $B_r$ , que é chamada a indução ou campo remanente, ou ainda magnetização remanente  $M_r$ , dependendo se é  $B$  ou  $M$ . A remanência  $B_r$  resulta do aprisionamento de certas paredes que fazem os domínios favoráveis prevalecerem sobre os menos favoráveis, sendo este justamente o campo que se mantém em ímãs permanentes. Para removê-los, inverte-se o campo aplicado  $H$  levando  $M$  à zero. Neste ponto da curva atinge-se o valor para o campo coercivo  $H_c$ , na parte negativa do eixo  $H$ . Continuando a diminuir  $H$  o campo  $B$  atinge a saturação inversa. Voltando com o campo  $H$  segue-se uma curva simetricamente inversa à anterior (em relação à origem), descrevendo um laço de histerese. A forma e o tamanho da curva de histerese são caracterizados principalmente pelo campo coercivo  $H_c$ , magnetização remanente  $M_r$  e magnetização de saturação  $M_s$ , que são determinantes com relação ao tipo de aplicação dos materiais ferromagnéticos. Essas características, por sua vez, dependem de vários fatores, tais como, composição, condições metalúrgicas (tratamento térmico), anisotropia cristalina, tensões, temperatura, tamanho de grãos, etc....

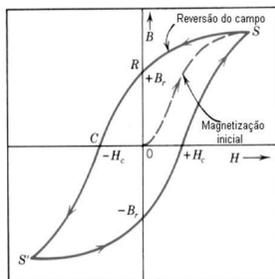


Figura 1.3: Curva típica de histerese ( $B \times H$ ) para materiais ferromagnéticos.[39]

Para ímãs permanentes, deseja-se uma alta remanência aliada à uma alta coercividade, ou seja, um produto  $(B_r H_c)_{max}$  elevado. Dependendo do campo

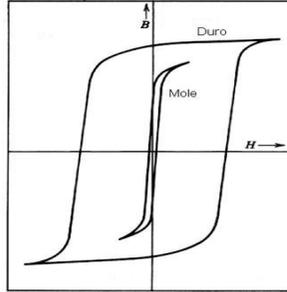


Figura 1.4: Curva de histerese ( $B \times H$ ) para materiais magnéticos macios e duros.

coercivo, o material pode ser caracterizado como sendo *macio (doce)* ( $H_c < 10 \text{ Oe}$ ), ou *duro* ( $H_c > 100 \text{ Oe}$ ), como mostra a Figura 1.4. Existem técnicas para se moldar um material com diferentes curvas de histerese dependendo do tipo de aplicação. Por exemplo, para núcleos de transformadores, deseje-se uma permeabilidade muito alta, com um ciclo de histerese o mais fechado possível, pois as perdas de energia em transformadores  $W_h$  são proporcionais à área do laço de histerese percorrido em operação e transformados em calor:

$$W_h = \int H dB . \quad (1.16)$$

O interesse industrial é produzir materiais magnéticos macios com menores perdas possíveis a custos compatíveis. O FeSi orientado é um dos mais con-

hecidos. Um dos fatores que contribui para as perdas são as correntes parasíticas ou correntes de Foucault. Para reduzi-las os núcleos dos transformadores e motores são laminados e isolados eletricamente uns dos outros. Pode-se também diminuir estas perdas utilizando materiais com a maior resistividade elétrica e por isso os materiais magnéticos amorfos são tão importantes, principalmente em aplicações de mais alta frequência.

A tabela a seguir mostra para alguns materiais duros, a composição, a magnetização de saturação, o campo coercivo e o produto  $(BH)_{max}$ .

Material	Composição (% at.)	$4\pi M_s$ (kG)	$H_c$ (Oe)	$(BH)_{max}$ MGOe
Alnico 5	$Fe_{51}Al_8Ni_{14}Co_{24}Cu_3$	12,5	0,7	5,0
Ferrita de Bário	$BaO_6Fe_2O_3$	3,9	2,4	3,5
Samário-Cobalto	$SmCo_5$	9,0	8,7	20
Neodímio-Ferro-Boro	$Nd_2Fe_{14}B$	13,0	14,0	40

## 1.5.2 Aproximação do Campo Médio Molecular

No início do século XX, quando a origem do momento magnético atômico ainda era desconhecida, Pierre Weiss propôs uma teoria fenomenológica para o ferromagnetismo. Mesmo antes da existência da mecânica quântica, Weiss postulou a existência de um campo interno  $H_W$  proporcional à magnetização:

$$H_W = \lambda M, \quad (1.17)$$

isto é, a interação de cada momento magnético atômico com todos os outros vizinhos é substituída por um campo médio de origem "molecular", dado por  $\lambda M$ , mais o campo aplicado. Podemos então, para temperaturas altas, substituir o campo externo por este campo total, e usar os resultados do para-magnetismo já conhecidos, ou seja:

$$M = \chi_P(H + \lambda M) = \frac{C}{T}(H + \lambda M). \quad (1.18)$$

Logo,

$$\chi_{CW} = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - C\lambda)} = \frac{C}{(T - T_c)}. \quad (1.19)$$

que é a famosa Lei de Curie-Weiss. Para  $\lambda > 0$  temos o ferromagnetismo, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie num gráfico  $(\chi \times T)$  para a direita, sendo o contrário para o antiferromagnetismo. A Figura 1.5 seguir mostra um gráfico  $M_s \times T$  e  $1/\chi \times T$ .

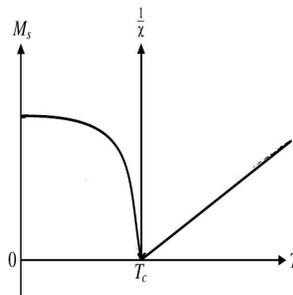


Figura 1.5: Variação da magnetização de saturação abaixo de  $T_C$ , e o inverso da suscetibilidade magnética acima de  $T_C$  para um material ferromagnético[5].

Uma maneira mais prática de obter a temperatura de Curie-Weiss é fazendo-se o gráfico de  $(1/\chi \times T)$ . Extrapolando-se a região da curva que tem comportamento linear,  $T_C$  é determinada pela intersecção com o eixo das temper-

aturas. Nesta análise é importante que sejam subtraídos corretamente todos os termos da suscetibilidade independentes da temperatura. Pode-se ainda estimar o valor do campo molecular médio nos metais ferromagnéticos. Por exemplo, no ferro,  $T_C \approx 1000 \text{ K}$ ,  $g \approx 2$ , e  $s = 1$ , de modo que

$$\lambda = \frac{T_C}{C} = \frac{3k_B T_C}{N_0 g^2 s(s+1) \mu_B^2} \approx 5000. \quad (1.20)$$

Como  $M_{sat} \approx 1700 \text{ G}$ , temos  $H_W \approx \lambda M \approx (5000)(1700) \approx 10^6 \text{ G}$ . O campo de troca no ferro é muito mais forte do que os campos magnéticos típicos produzidos em laboratórios, da ordem de  $10^5 \text{ G}$ . E é também muito maior do que as interações dipolares, da ordem de  $\mu B/a^3 \approx 10^3 \text{ G}$ , num ponto vizinho da rede ( $a$  é o parâmetro de rede).

A aproximação de campo médio também pode ser usada para calcular a magnetização espontânea em função da temperatura, para  $T < T_C$ . Para spin  $1/2$ ,

$$M = N\mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (1.21)$$

Fazendo  $H_{ext} = 0$ ,  $H_{total} = \lambda M$ . Definindo  $m = M/N\mu$ , e  $t = k_B T/N\mu^2 \lambda$ , temos:

$$m = N \tanh\left(\frac{m}{t}\right). \quad (1.22)$$

Graficamente, vemos que há uma solução para  $T \leq 1$ , e não há solução para  $T > 1$ . Como uma primeira aproximação a teoria de campo médio fornece uma boa descrição comportamental, embora quantitativamente ainda grosseira. Pode-se notar a discrepância no limite de baixas temperaturas e também quando  $T \rightarrow T_C$ ,  $M \rightarrow 0$  suavemente (sem descontinuidades) o que caracteriza um transição de fase ferro-paramagnética de segunda ordem, em desacordo com resultados experimentais como suscetibilidade e calor específico. Mesmo assim, alguns ferromagnetos não são metálicos e seguem razoavelmente esta aproximação, como o  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{EuO}$ , e  $\text{EuS}$ . Para os ferromagnetos metálicos precisa-se de um outro modelo, o de ferromagnetismo de banda.

### 1.5.3 Interação de Troca

A teoria de Weiss do campo molecular nada diz à respeito da origem física desse campo. Esse entendimento só foi possível através da mecânica quântica, e está associado à chamada energia de troca de Heisenberg, cuja origem é

eletrostática porém de natureza quântica, sem analogia clássica. Por sua vez, a energia de troca resulta da diferença entre as energias eletrostáticas de dois elétrons nas situações de spins paralelos e antiparalelos. Podemos entender esta interação de uma maneira simples. Sejam dois elétrons de ions vizinhos, cujos spins são  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_2$ . A condição forte do princípio de exclusão de Pauli impõem que a autofunção total dos dois elétrons deve ser anti-simétrica. A autofunção total é o produto da autofunção espacial pela autofunção de spin. Assim, quando a autofunção espacial é simétrica, os spins devem ser antiparalelos, ou seja, um estado singleto, para que a autofunção total seja anti-simétrica. De forma análoga quando a autofunção espacial é anti-simétrica, os spins devem ser paralelos, ou seja, um estado tripleto. Pode-se mostrar que a diferença de energia entre estados eletrônicos com spins paralelos e antiparalelos pode ser escrita como:

$$U_{12} = -2J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 . \quad (1.23)$$

Onde

$$J_{12} = \int \Phi_1^*(\vec{r}_1)\Phi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Phi_1(\vec{r}_2)\Phi_2(\vec{r}_1) d^3r_1 d^3r_2 , \quad (1.24)$$

é chamada integral de troca. A energia de interação  $U_{12}$  favorecerá o alinhamento paralelo dos spins se a integral  $J_{12}$  for positiva, ou o alinhamento antiparalelo se a integral  $J_{12}$  for negativa.

Pode-se generalizar a expressão para energia de interação para um sistema de muitos spins, escrevendo na forma do Halmiltoniano de Heisenberg,

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j , \quad (1.25)$$

onde a soma é feita sobre todos os possíveis pares de spins. No entanto, para que o Hamiltoniano tenha a forma simples é necessário que os spins sejam localizados.

No caso de substâncias que contêm apenas um elemento com momento magnético atômico,  $J$  é, em geral, positivo, e o material é ferromagnético. Entretanto, quando substâncias contêm elementos que intermediam a ligação química entre os átomos de momentos magnéticos, como o caso de O, F e Cl, por exemplo,  $J$  tende a ser negativo. Neste caso o estado de menor energia de troca tem os spins antiparalelos. Isso dá origem ao antiferromagnetismo e ao ferrimagnetismo. Por esse motivo, é difícil encontrar ferromagnetismo

nos óxidos, fluretos ou cloretos. Para o caso em que  $J = 0$ , evidentemente, o material é paramagnético.

Conhecendo-se a estrutura cristalina e número de primeiros vizinhos mais próximos que interagem,  $z$ , pode-se estimar o valor da constante de troca vizinhos, assim  $J_{nn} = \frac{3k_B T_C}{2z[s(s+1)]}$ . (1.26) Para uma estrutura cúbica como o ferro,  $z = 8$  e com  $s = 1/2$  tem-se que  $J = 0,25k_B T_C$ .

### 1.5.4 Ferromagnetismo de Bandas

O modelo de momentos magnéticos localizados não é muito conciliável com a estrutura de bandas de alguns sistemas ferromagnéticos metálicos, tais com o Fe, Co, Ni. No níquel metálico, por exemplo, os portadores de momento magnético são os elétrons da camada  $d$ , que formam uma banda de largura considerável devido à forte superposição entre funções de onda centradas em sítios vizinhos. Isso levou Stoner à propor um modelo coletivo de ferromagnetismo, onde os elétrons magnéticos distribuem-se em bandas de estados de Bloch. Em síntese, considera-se explicitamente a interação repulsiva de Coulomb,  $U$ , entre partículas de spins opostos, num chamado gás de elétrons. Elétrons de spins opostos podem se aproximar espacialmente e, nesta situação, a repulsão coulombiana pode tornar-se relevante. Assim, elétrons de banda com spin-up, sujeito à um campo aplicado, terão energia

$$E_{\vec{k}}(\uparrow) = E(\vec{k}) - \mu_B B + U n(\uparrow) , \quad (1.27)$$

onde  $n(\uparrow)$  é a densidade de elétrons com "spin-down" e  $U$  tem dimensão de energia-volume. De igual maneira para elétrons com spin-down, temos

$$E_{\vec{k}}(\downarrow) = E(\vec{k}) + \mu_B B + U n(\downarrow) . \quad (1.28)$$

Combinando-se as expressões,

$$E_{\vec{k}}(\uparrow) - E_{\vec{k}}(\downarrow) = -2\mu_B B - U [n(\uparrow) - n(\downarrow)] . \quad (1.29)$$

A magnetização é dada por,

$$M = \mu_B [n(\uparrow) - n(\downarrow)] , \quad (1.30)$$

assim,

$$E_{\vec{k}}(\uparrow) - E_{\vec{k}}(\downarrow) = -2\mu_B B - \frac{U}{\mu_B} M . \quad (1.31)$$

Supondo que nosso ferromagnéto encontra-se na fase paramagnética de alta temperatura, podemos reescrever o resultado em termos de um campo efetivo. Então,

$$E_{\bar{k}}(\uparrow) - E_{\bar{k}}(\downarrow) = -2\mu_B B_{ef} , \quad (1.32)$$

e assim,

$$B_{ef} = B + \frac{U}{2\mu_B^2} M . \quad (1.33)$$

Considerando,

$$\mu_0 M = \chi_P B_{ef} , \quad (1.34)$$

onde

$$\chi_P = 2\mu_0 \mu_B^2 N(E_F) , \quad (1.35)$$

é a suscetibilidade de Pauli para o gás de elétrons e  $N(E_F)$ , por sua vez, é a densidade de estados por spins no nível de Fermi. Substituindo  $B_{ef}$ , temos

$$\mu_0 M = \chi_P B \left( 1 - \frac{U}{2\mu_0 \mu_B^2} \chi_P \right)^{-1} . \quad (1.36)$$

Que permite definir uma nova suscetibilidade para o gás de elétrons (ou líquido de Fermi), como

$$\chi = \frac{2\mu_0 \mu_B^2 N(E_F)}{1 - UN(E_F)} . \quad (1.37)$$

A interação coulombiana entre elétrons de spins opostos torna o sistema mais facilmente polarizável. Eventualmente, o sistema pode adquirir uma magnetização espontânea se cumprir o critério de Stoner:

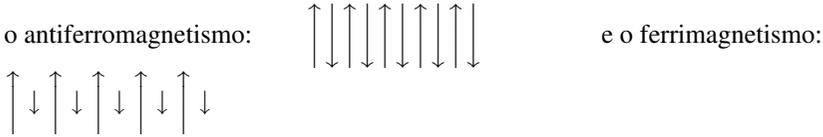
$$UN(E_F) > 1 . \quad (1.38)$$

Se o fizer, o desequilíbrio populacional das duas sub-bandas de spins estabiliza-se, mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado.

## 1.6 Ferrimagnetismo e antiferromagnetismo

Quando a interação de troca entre dois íons vizinhos é negativa,  $J < 0$ , seus spins tendem à se alinhar na mesma direção, porém em sentidos opostos. Isto

dá origem a ordenamentos magnéticos mais complexos do que o ferromagnético. Ou seja:



No caso antiferromagnético, os momentos magnéticos são iguais mas antiparalelos, fazendo com que a magnetização resultante do material seja nula. Por esse motivo, embora os materiais antiferromagnéticos sejam de grande interesse científico, por possuírem uma forte interação entre os momentos magnéticos, eles não são tão requisitados para aplicação tecnológicas. No caso ferrimagnético, os momentos magnéticos também são antiparalelos, como nos antiferromagnéticos, porém o momentos vizinhos são diferentes em módulos, resultando uma magnetização diferente de zero. Na realidade, do ponto de vista macroscópico, as propriedades dos materiais ferrimagnéticos são muito semelhantes as dos ferromagnéticos.

## 1.7 Anisotropia

Um material magnético pode ter vários tipos de anisotropia como: anisotropia magnetocristalina, anisotropia magnetoelástica e anisotropia de forma [24],[27]. O processo de magnetização ocorre de maneira complicada e depende do material. A cada valor de  $\vec{H}$  um material ferromagnético tem uma configuração de domínios diferente. Vamos falar brevemente sobre alguns tipos de anisotropia.

### 1.7.1 Anisotropia Magnetocristalina ( $E_M$ )

A energia de um material ferromagnético pode depender da direção da magnetização em relação aos eixos cristalográficos do material. Esta dependência da energia interna com a direção da magnetização espontânea é a energia de anisotropia magnetocristalina. A anisotropia decorre do acoplamento spin-órbita. Uma consequência experimental deste fato é a maior ou menor facilidade de magnetizar um cristal ao longo de um certo eixo cristalino. Ex-

istem eixos preferenciais, ao longo dos quais os momentos magnéticos atômicos se alinham, chamados de eixos de fácil magnetização, e outras direções, não preferenciais, chamadas de eixos de difícil magnetização. Conforme mudamos a direção do campo magnético aplicado, as curvas de magnetização podem mudar drasticamente. Esta anisotropia decorre de diversos fatores: estrutura cristalina, forma da amostra, *stress* interno, temperatura. Pode-se sempre associar à elas uma energia de anisotropia ou energia magnetocristalina  $E_M$ , como também é chamada, responsável por manter o alinhamento da magnetização de um domínio ao longo de seu eixo de fácil magnetização. Dependendo da simetria cristalina pode-se ter um ou mais eixos de anisotropia (fácil magnetização). Os cristais com simetrias hexagonais e tetragonais podem ter um eixo fácil e a densidade de energia anisotrópica pode ser escrita em termos de  $\text{sen}(\theta)$  até a quarta ordem, como:

$$E_M = K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) + \dots, \quad (1.39)$$

onde  $\theta$  é o ângulo que a magnetização faz com o eixo fácil.  $K_1$  e  $K_2$ , são constantes de anisotropia de primeira e segunda ordem, respectivamente (valores típicos da ordem de  $10^6 \text{ erg/cm}^3$ ). No caso de cristais cúbicos, como o ferro, a densidade de energia anisotrópica é expressa em termos dos cossenos diretores  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , relativos à borda do cubo, que tem termos de quarta e sexta ordem (os de segunda ordem não descrevem anisotropia nesta simetria):

$$E_M = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2. \quad (1.40)$$

onde:  $K_0, K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia;  $\alpha_i, (i = 1, 2, 3)$  são os cossenos diretores da magnetização de um domínio em relação aos eixos cristalinos. Na temperatura ambiente, para o ferro, os valores dos K são:  $K_1 = 4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  e  $K_2 = 5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  [5]. Os sinais de  $K_1$  e  $K_2$ , determinam as direções de fácil magnetização. Em geral os termos de maior ordem são desprezados devido à sua pequena contribuição. Para cristais uniaxiais temos:

$$E_M = -\vec{H} \cdot \vec{M} = M_S(\alpha_1^2 + K_2\alpha_1^4 + \dots). \quad (1.41)$$

A diferença de energia para magnetizar o cristal ao longo do eixo de difícil e de fácil magnetização é a energia de anisotropia magnetocristalina.  $K_2$  pode ser negligenciado se  $K_1$  é grande e assim  $K_1$  determina a direção de fácil magnetização. Quando  $K_1 > 0$  o primeiro termo da equação 1.41 torna-se

mínimo para a direção  $\langle 100 \rangle$  e quando  $K_1 < 0$  a direção de fácil magnetização é  $\langle 111 \rangle$ . A Figura 1.6 mostra as curvas de magnetização para uma amostra, realizada ao longo das direções cristalográficas. Observa-se que, na direção cristalográfica correspondente à  $[0001]$ , a saturação ocorre com maior facilidade quando se aplica o campo magnético nesta direção. Já na direção  $[1010]$ , um campo maior é necessário para ocorrer saturação. Sendo assim, tem-se um eixo fácil de magnetização na direção  $[0001]$ , um eixo de difícil magnetização na direção  $[1010]$ .

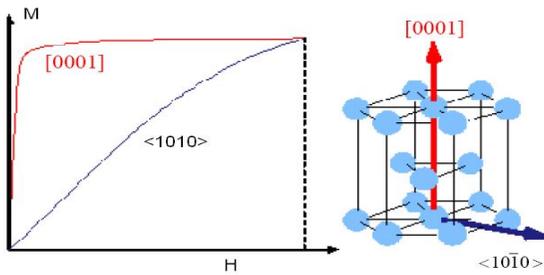


Figura 1.6: Curvas de magnetização para uma amostra nas direções fácil e de difícil magnetização[24].

## 1.7.2 Anisotropia de Forma

Esta anisotropia deve-se ao campo desmagnetizante e tem uma dependência com a forma e dimensão da amostra. É uma energia resultante do acoplamento entre a magnetização  $\vec{M}$  e um campo externo  $\vec{H}$ . Para uma amostra magnetizada a energia magnetoestática é dada por:

$$E_K = -\vec{H} \cdot \vec{M} = M_S H \cos \theta \quad (1.42)$$

onde,  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{H}$  e  $\vec{M}_S$ .

A energia magnetoestática surge no interior de um material ferromagnético devido a sua própria magnetização, a qual produz pólos em sua superfície. Estes pólos formam um campo contrário à magnetização, chamado

campo desmagnetizante  $H_D$ . Este campo depende somente da magnetização e da geometria da amostra. Portanto, mesmo na ausência de um campo externo ( $\vec{H}$ ), um material magnetizado gera um campo desmagnetizante  $H_D$  antiparalelo à magnetização dado por:

$$\vec{H}_D = -N_D \vec{M} \quad (1.43)$$

onde  $N_D$  é um fator desmagnetizante que depende da geometria da amostra. Quando houver um campo desmagnetizante  $H_D$ , o campo efetivo no material será menor que o campo externo  $H$  aplicado. A energia do campo desmagnetizante é:

$$E_D = -\frac{1}{2} \vec{H}_D \cdot \vec{M} = -\frac{1}{2} H_D M_S \cos(\theta) \quad (1.44)$$

Como  $\vec{H}_D$  e  $\vec{M}_S$  são antiparalelos :

$$E_D = -\frac{1}{2} H_D M_S = -\frac{1}{2} N_D M_S^2 \quad (1.45)$$

A energia magnetoestática do campo desmagnetizante fica:

$$E_D = -\frac{1}{2} N_D M^2 \quad (1.46)$$

onde  $N_D$  é o fator desmagnetizante e  $M$  é a magnetização.

### 1.7.3 Anisotropia Magnetoelástica

Esta anisotropia está associada à magnetostricção, que é a mudança no comprimento em uma determinada direção de um material magnético quando magnetizado. Reflete a existência de tensões ou trações no sistema em resposta à campos magnéticos aplicados, ou o efeito magnético dessas tensões. Do ponto de vista microscópico, esta anisotropia tem origem na resposta magnética, que envolve os spins, associada à interações spin-órbita. Em 1842, Joule, através de um experimento, demonstrou a existência da magnetostricção. Joule conseguiu importantes resultados relacionando a deformação do material com o campo magnético aplicado. Magnetostricção, ou energia anisotrópica, descreve genericamente a variação das dimensões dos materiais ferromagnéticos quando são submetidos a um campo magnético externo [5],[28]. O efeito mais conhecido da magnetostricção é o ruído de um transformador quando

está operando. Pode-se ter a magnetostricção espontânea que surge dos ordenamentos dos momentos magnéticos nos domínios na temperatura de Curie e a magnetostricção induzida por campo externo. A magnetostricção é definida como:

$$\lambda = \frac{dl}{l} \quad (1.47)$$

onde  $dl$  é a variação do comprimento e  $l$  é o comprimento do material.

A magnetostricção espontânea surge na criação de domínios quando a temperatura de um ferromagnético atinge a temperatura de Curie (ordenamento). A magnetostricção induzida surge quando domínios que tem magnetostricção espontânea são reorientados sob ação de um campo. O valor da magnetostricção ( $\lambda$ ) pode ser positivo, negativo, ou nulo. Nos materiais ferromagnéticos, a deformação é da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ .

Então, uma importante fonte de anisotropia é a existência de defeitos e impurezas os quais geram tensões internas, associadas à magnetostricção do material, resultando em anisotropias magnetoelásticas.

## Capítulo 2

# Evolução dos ímãs permanentes

A Figura 2.1 mostra a evolução cronológica dos ímãs desde o final do século passado. A evolução é medida pelo produto  $(BH)_{max}$  que é a energia máxima de um ímã. Esse parâmetro mostra a quantidade de energia máxima por unidade de volume que pode ser colocada no ímã no momento da orientação [5].

Pode-se observar na figura que os primeiros materiais utilizados para confecção de ímãs foram os aços-carbono com tungstênio e cobalto. Nos aços-carbono, os defeitos estruturais e a presença de uma segunda fase servem de obstáculo ao movimento das paredes de domínios, obtendo-se boas propriedades magnéticas [6]. Para os aços temperados com tungstênio e cobalto, ocorre um aumento na coercividade. Estes ímãs apresentam um  $(BH)_{max}$  de  $90 \text{ KJ/m}^3$ . Por volta dos anos 40 foram descobertos os ímãs de ALNICO que tinham como base os elementos Fe, Al, Ni, Co, e baixa concentração de Cu e outros metais. Estas ligas são de fácil fabricação, têm alta remanência, baixa coercividade e baixa anisotropia magnetocristalina e um  $(BH)_{max}$  de  $100 \frac{\text{KJ}}{\text{m}^3}$  [6].

Por volta de 1950 foram desenvolvidos materiais magnéticos duros, baseados na anisotropia de forma dos grãos do material. Eram as ferritas de bário ( $\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e de estrôncio ( $\text{SrO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Esses materiais possuem estrutura hexagonal, anisotropia magnetocristalina, alta coercividade (maior que a dos ALNICOS) e baixa remanência. Seu  $(BH)_{max}$  é de  $40 \text{ KJ/m}^3$  [6]. Foram

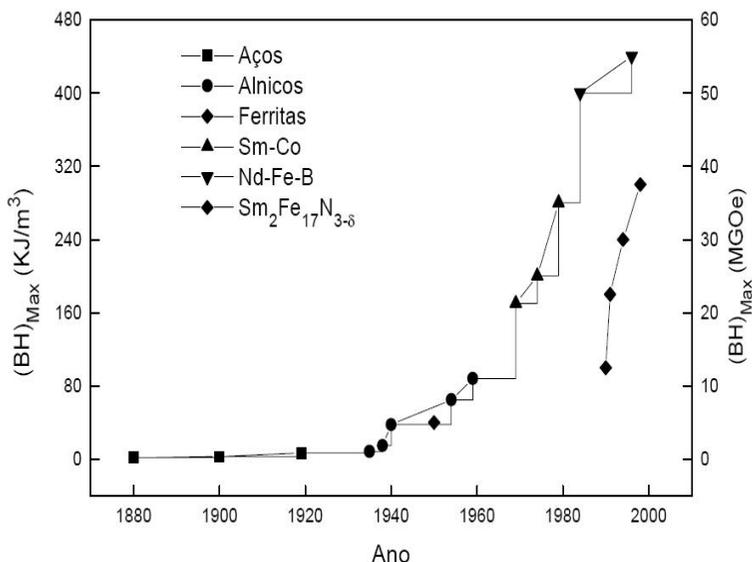


Figura 2.1: Evolução dos ímãs permanentes [6]

descobertos, nos anos 60, materiais com valores elevados de anisotropia magnetocristalina em ligas de terras raras (TR) com metais de transição (MT). Em 1967, Sternat e Hoffer [7] descobriram os compostos  $YCo_5$ , que apresentam um campo de anisotropia de  $\mu_0 H_a = 13$  T, e que era elevado em relação aos materiais descobertos até aquela época. Outros materiais baseados em TR- $Co_5$  foram sendo pesquisados. Um exemplo foi a descoberta do  $SmCo_5$ , que apresenta um  $\mu_0 H_a = 35$  T, vinte vezes maior que o campo de anisotropia das ferritas [5]. Pesquisas recentes com TR-MT mostraram que os átomos TR são responsáveis pela anisotropia magnetocristalina e os átomos MT contribuem para a magnetização [6]. Em 1969, Buschow e colaboradores [8] obtiveram um magneto de  $SmCo_5$  com  $(BH)_{max}$  de  $160$   $KJ/m^3$ . A maioria dos intermetálicos TR-MT apresenta um acoplamento ferromagnético. Isto também ocorre no TR- $Co_5$ , fazendo com que a magnetização seja superior à das ferritas. O  $SmCo_7$ , com maior concentração de Co, tem um aumento na  $M_S$  e consequentemente maior  $(BH)_{max}$ .

Os ímãs de  $\text{SmCo}_5$  têm uma grande estabilidade térmica,  $T_C$  de  $780^\circ\text{C}$ , o que fez com que esses ímãs fossem amplamente usados [6]. Porém o alto custo inviabilizou algumas aplicações. Por isso, na década de 70 foram buscados outros compostos à base de Fe. Sabia-se que num composto do tipo TR-MT os átomos de TR também contribuem para a magnetização total. Os elementos Pr, Sm e Nd têm acoplamento ferromagnético com a rede MT. Estes resultados levaram à obtenção de ligas à base de Nd-Fe-B, em especial o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , que apresenta boas propriedades magnéticas para aplicações como ímãs permanentes [6].

## 2.1 Compostos à base de terras raras, ferro e boro (boretos TR-Fe-B)

Em 1983, grupos nos Estados Unidos (General Motors) e no Japão (Special Metals) anunciaram a descoberta de um novo material para a confecção de ímãs permanentes, com os elementos neodímio, ferro e boro. Sagawa anunciou no Japão que havia produzido o ímã permanente  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  com  $(\text{BH})_{\text{max}}$  de  $290 \text{ KJ/m}^3$  usando a técnica da metalurgia do pó. Este ímã tem como fase majoritária o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . O processo de obtenção desse composto é muito semelhante ao processo de obtenção do  $\text{SmCo}_5$ . Em 1984, Croat e colaboradores, da General Motors, apresentaram resultados da produção de ímãs à base de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , usando a técnica de resfriamento rápido ("melt-spinning"). Sagawa e colaboradores prepararam o material através da técnica da metalurgia do pó. Neste procedimento o composto Nd-Fe-B é fundido sob atmosfera de argônio, depois esmagado em atmosfera de nitrogênio com um britador, e finalmente triturado com um moinho. O pó é então alinhado em um campo magnético de  $800 \text{ kA/m}$ , e depois prensado perpendicularmente à direção de alinhamento com cerca de  $200 \text{ MPa}$ . A amostra é sinterizada em atmosfera de argônio com uma temperatura entre  $1310$  a  $1410 \text{ K}$  por uma hora, e em seguida é feita uma têmpera rápida [6, 1]. Os ímãs permanentes a base de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  possuem excelentes propriedades magnéticas, e podem apresentar  $(\text{BH})_{\text{max}}$  de até  $350 \text{ KJ/m}^3$  com um custo muito baixo em relação aos ímãs de Sm-Co. A fase magnética principal deste material é o composto intermetálico tetragonal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , conhecida como fase  $\phi$ . O Nd, Pr e Fe são mais baratos (e abundantes) que o Sm e o Co, respectivamente. A estrutura do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  pertence ao grupo  $\text{P4}_2/\text{mmn}$  [6] e a célula unitária contém 68 átomos, com 6 sítios de Fe, 2 de Nd e 1 de B (Figura 2.2).

O valor do campo de anisotropia do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  é de 5,6 MA/m (70 KOe) . A magnetização de saturação fica em torno de 1,6 T (16 kG). Em laboratório foram obtidos valores de até 400 kJ/m<sup>3</sup> (50 MGOe). Comercialmente esses valores ficam em torno de 320 kJ/m<sup>3</sup>(40 MGOe). No entanto, os ímãs de Nd-Fe-B apresentam baixa estabilidade térmica, pois sua  $T_C$  é aproximadamente 600 K (873 K para Sm-Co). A baixa  $T_C$  é um delimitador para muitas aplicações de ímãs de Nd-Fe-B [6]. Por esta e outras razões, a procura de novos materiais do tipo TR-MT ricos em Fe continua, mesmo após a descoberta do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Porém, essas buscas foram guiadas por alguns princípios, tais como: o composto deve ter alta temperatura de Curie ( $T_C$ ) e deve ser rico em Fe para ter uma alta magnetização de saturação ( $M_S$ ). A estrutura cristalina deve originar alta anisotropia magnetocristalina, o que leva à estruturas de baixa simetria, tipo hexagonal, tetragonal ou romboédrica. O terra-rara usado deve ser leve, para induzir uma anisotropia magnetocristalina e aumentar a magnetização de saturação e se acoplar ferromagneticamente com a rede do ferro. Em 1990, Coey e Sun [2] publicaram resultados de pesquisa em compostos binários do tipo  $\text{TR}_2 - \text{Fe}_{17}$  e seus nitretos. Nesse artigo eles mostram as excelentes propriedades magnéticas do nitreto  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , que se apresenta como um bom candidato à aplicação em ímãs permanentes.

O fator estrutural geralmente determina as propriedades eletrônicas no composto. No  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , a anisotropia magnetocristalina da sub-rede do terra-rara é determinada pelo fato de que os íons terras-raras vizinhos estão no mesmo plano. O composto Nd-Fe-B contém as fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\alpha - \text{Fe}$  e B amorfo (aumentando o conteúdo de B pode formar  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ). Pode-se ainda ter compostos isomorfos ao  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  com R= Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu e Th. A Tabela 2.1 mostra propriedades físicas básicas de vários elementos inseridos no composto  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . O composto  $\text{TR}_2 - \text{Fe}_{14}\text{B}$  tem boas propriedades magnéticas. A maior parte deles tem estrutura tetragonal com parâmetros  $a = 0,880$  nm e  $c = 1,222$  nm. A  $T_C$  da série  $\text{TR}_2 - \text{Fe}_{14}\text{B}$ , fica em torno de 550 K, bem maior do que a  $T_C$  dos  $\text{TR}_2 - \text{Fe}_{17}$  que fica em torno de 400 K. Isto ocorre devido à maior distância dos íons Fe-Fe.

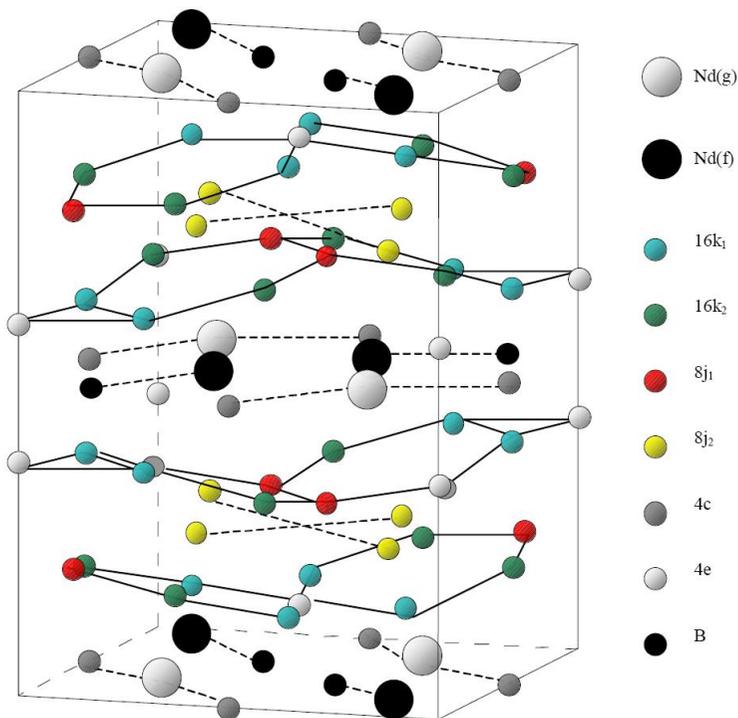


Figura 2.2: Estrutura cristalina do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Foi observado um grande efeito de magnetovolume no  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Existe ainda, uma dependência com a temperatura. Ligas contendo menos que 10 % at. Nd exibem forte reflexão na difratometria de raios-X para a fase  $\alpha\text{-Fe}$ . É possível também a existência de uma fase única com estrutura tetragonal com 12 % at. Nd e 6 % at. B, balanceado com Fe [6]. A temperatura crítica do TR-Fe é menor do que a do TR-Co. Isto pode ser explicado pela diferença nas interações de troca e nos parâmetros de rede. Para o TR-Fe, as propriedades magnéticas são determinadas pela distância interatômica Fe-Fe. Já para o TR-Co, estas são determinadas pela transferência de elétrons de condução do TR para a banda 3d do Co. No composto tetragonal Nd-Fe-B, os átomos de B

Tabela 2.1: Propriedades físicas do composto  $R_2Fe_{14}B$  [6]

R	Parâmetros de rede (nm)	$M_s(\mu_B/f.u)$	$\mu_0H_A(T)$	$K_{ul}(MJ/m^3)$	$T_C(K)$	$M_s(T)$	Ref.
	a c	4,2K 300K	4,2K 300K	4,2K 300K		300k	
Y	0,876 1,200	31,4 27,8	1,2 2,0	0,77 1,1	571	1,41	28
La	0,882 1,234	30,6 24,9	3 -	- -	530	1,271	19
Ce	0,8750 1,210	29,4 23,9	3,0 3,0	1,65 1,44	422	1,171	28
Pr	0,881 1,227	37,6 31,9	32,0 8,7	2,35 5,5	569	1,56	28
Nd	0,881 1,221	37,7 32,5	cone 6,7	- 1,6 4,5	586	1,60	28
Sm	0,8782 1,194	33,3 30,2	plano plano	-2,6 -12	620	1,52	28
Gd	0,874 1,194	17,9 17,5	1,6 2,5	0,72 10,9	659	0,893	28
Tb	0,877 1,205	213,2 14,0	30,6 22,0	8,2 5,9	620	0,664	28
Dy	0,876 1,199	11,3 14,0	16,7 15,0	3,8 4,0	598	0,712	28
Ho	0,875 1,199	11,2 15,9	cone 7,5	- 4,8	573	0,807	28
Er	0,8750 1,199	12,9 17,7	Plano Plano	- -	551	0,899	28
Tm	0,8474 1,194	18,1 22,6	Plano Plano	- -	549	0,925	28
Lu	0,8712 1,1883	28,2 19,4	4,6 -	- -	535	1,183	19
Yb	0,874 1,192	- -	- -	- -	545	-	-
Th	- -	- 25,8	- 3,0	- -	480	-	21

aumentam a distância interatômica entre Fe-Fe. Assim como o N no composto  $Nd_2Fe_{17}N_{2.6}$ , aumentam a  $T_C$  [6]. A presença do N intersticial aumenta a distância entre os sítios de Fe [19]. Os átomos de Co também foram inseridos no composto  $Nd_2Fe_{14}B$  para aumentar a  $T_C$  [20, 21], que fica em torno de 675 K no composto  $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}$  com  $x=0,13$  [22]. No lado rico em Nd, da fase tetragonal, existe uma fase não magnética com baixo ponto de fusão. Esta fase aumenta ainda a coercividade. Existe também uma dependência da  $T_C$  com o volume para o  $Y_2Fe_{14}B$  e o  $Nd_2Fe_{14}B$  [23]. Na substituição por terras-raras, pequeno aumento de  $T_C$  ocorre quando se substitui o Nd pela série 4f (Gd, Tb, Dy). Todavia, isto é acompanhado pela redução na magnetização espontânea, devido ao acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos destes elementos com o momento do Fe [10]. Com a substituição do Fe pelo Co no composto  $TR_2Co_{14}B$ , a magnetização diminui, devido ao menor valor do momento magnético do cobalto. Por outro lado, o composto com Co tem alta  $T_C$ , comparado com o Fe. A energia anisotrópica originada da sub-rede

3d no composto Co e Fe é da mesma ordem de grandeza. A interação de troca e o campo cristalino no  $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$  é muito menor do que no  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Devido ao menor campo de troca, o campo anisotrópico decresce rapidamente com a temperatura para o  $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ , comparado com  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Foram feitas várias substituições para o Fe para mudar as propriedades na sub-rede 3d. A substituição do Fe por Co, Ni, Mn e Cr afeta a magnetostricção. Isto pode afetar ainda o acoplamento magnetoelástico, devido ao surgimento de uma contribuição magnetoelástica na energia anisotrópica.

A investigação da estrutura do composto  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  iniciou-se depois da descoberta do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [10, 11, 12]. As propriedades magnéticas do  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  e  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  são muito similares. O volume da célula unitária da série dos carbonos é menor em 1,5%, principalmente devido à redução do parâmetro  $c$ . A  $T_C$  é 40 K, menor que aquela do composto  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Isto se deve principalmente ao efeito de magnetovolume. A preparação de carbetos intersticiais  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ , com  $x < 1,5$  foi inicialmente feita por Mooij e Buschow [9]. Os átomos de carbono entram na rede do  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$  para  $x < 3$ . Por carbonação, a  $T_C$  do composto  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  pode ser aumentada em torno de 300 K. Como  $T_C$  é próxima da temperatura ambiente, os carbetos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  têm atraído muito interesse como um bom ímã permanente à base de Fe. O aumento da  $T_C$  deve-se principalmente à interação de troca Fe-Fe, associada com a expansão da rede intersticial [6].

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Preparação das amostras

As amostras foram fundidas em um forno de fusão à arco voltaico, sob atmosfera (1 atm) inerte de argônio, com elementos de pureza eletrolítica. Em seguida, estas foram encapsuladas em ampolas de quartzo em atmosfera de argônio, após um vácuo primário, e submetidas a um tratamento térmico durante três dias à 1273 K, seguido por um resfriamento rápido em água. Após o tratamento térmico, as amostras foram trituradas até se obter um pó fino para realizar as medidas com as técnicas experimentais de difração de raios-X, análise metalográfica (EPMA, "electron probe micro-analyzer"), espectroscopia Mössbauer e termogravimetria. As medidas de metalografia, difração de raios-X e Mössbauer a 80 K foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN-MG). As medidas de termogravimetria foram realizadas no Departamento de Química da UFMG. A preparação das amostras e a espectroscopia Mössbauer na temperatura ambiente foram realizadas no Laboratório de Magnetismo (Labmag) da UFSC.



Figura 3.1: Forno à arco do Labmag (UFSC).



Figura 3.2: Sistema de encapsulamento do Labmag.

# Capítulo 4

## Sistemas estudados

Neste trabalho são apresentados resultados de estudos feitos em vários compostos, utilizando os elementos: Nd, Fe, Co, Ru, B e C, em geral, com 99,9 % at.. Estas composições não foram estudadas até o presente trabalho. As ligas estudadas foram são:

- $Nd_{16}Fe_{76-x}Ru_xB_8$  com composição  $x = 0, 6$  e  $11$ .
- $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xB_8$  com composição,  $x = 0, 6, 11$  e  $27$ .
- $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xC_7B$  com composição  $x = 6$  e  $27$ .
- $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  com composição  $x = 6$  e  $11$ .

A análise dos difratogramas de raios-X forneceu os parâmetros de rede, onde o método Rietveld foi usado para fazer os ajustes. Observou-se que todas as ligas estudadas possuem a fase tetragonal  $\phi$  (2:14:1). Também foram encontrados picos de outras fases minoritárias, que provavelmente são uma mistura de fases ricas em Nd, Co e C, como usualmente tem sido observado.

## 4.1 Sistema de ligas $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$

### 4.1.1 Introdução

Desde o desenvolvimento dos primeiros ímãs permanentes baseados nos metais de transição e terras raras grande esforço tem sido feito para melhorar suas propriedades magnéticas. Uma descrição microscópica da contribuição da subrede de cada metal para a magnetização total é necessária para uma completa compreensão do comportamento dos materiais magnéticos [3]. O conhecimento da ocupação preferencial dos átomos do soluto para alguns sítios é fundamental, por exemplo, na descrição do processo de difusão intersticial. Entre as várias técnicas experimentais usadas para abordar esta tarefa a espectroscopia Mossbauer é uma ferramenta muito útil para identificar a ocupação de determinados sítios, e dar informações sobre propriedades estruturais e propriedades magnéticas dos compostos contendo ferro. Várias substituições foram feitas na subrede do metal de transição para tentar melhorar as propriedades desses compostos como ímãs permanentes [12, 33]. Então, uma descrição completa do papel dos diferentes substituintes é crucial para compreender a origem física das propriedades magnéticas intrínsecas nesses compostos. Sabe-se que nas ligas Nd-Fe-B o Fe ocupa seis sítios cristalográficos,  $16k_1$ ,  $16k_2$ ,  $8j_1$ ,  $8j_2$ ,  $4e$  e  $4c$ . Os sítios  $k$  são preferidos pelos metais de transição, e o Fe prefere ocupar os sítios  $j$  o que favorece um maior campo de anisotropia [1]. Quando o cobalto substitui o ferro um desvio da ocupação aleatória foi observada. Isto causa um aumento na temperatura de Curie bem como também uma diminuição na magnetização de saturação e no campo de anisotropia. Neste trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas e estruturais das ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  usando difração de raios-X (XRD), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia Mössbauer (MS) e estudos de magnetização. Buscou-se correlacionar as propriedades magnéticas intrínsecas com a concentração de rutênio e foi analisada a dependência dos parâmetros Mössbauer com a composição na temperatura ambiente e a nitrogênio líquido, para monitorar o comportamento destas quantidades com a substituição do ferro pelo rutênio, bem como verificar se há um sítio preferencial para ocupação do rutênio nestas ligas.

## 4.1.2 Resultados e discussão

A caracterização microestrutural das ligas foi feita pela técnica de metalografia. Com uma microsonda foram obtidas as micrografias mostradas a seguir (Fig. 4.1 e 4.2). Nesta foto podem ser identificadas quatro fases: clara, cinza

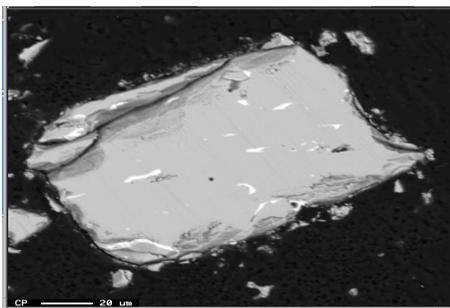


Figura 4.1: Micrografia obtidas por elétrons retro-espalhados da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 6$ .

clara, cinza escura e outra escura.

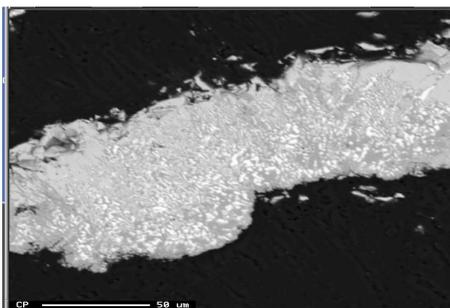


Figura 4.2: Micrografia da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 6$ .

O espectro (EDX) à seguir ( Fig. 4.3) é relativo à fase cinza escura, rica em ferro e rutênio.

Na Figura 4.4 são apresentados os espectros dos grãos mais claros da liga, que é uma fase rica em rutênio e neodímio.

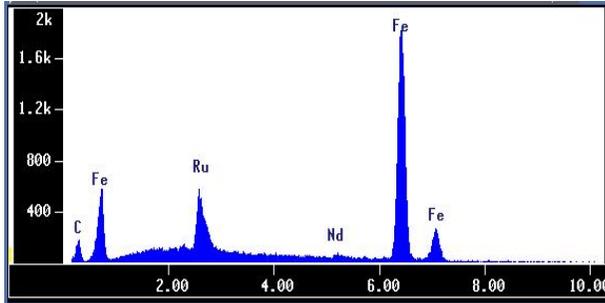


Figura 4.3: Espectro da fase cinza escura da amostra  $Nd_{16}Fe_{76-x}Ru_xB_8$  para  $x = 6$ .

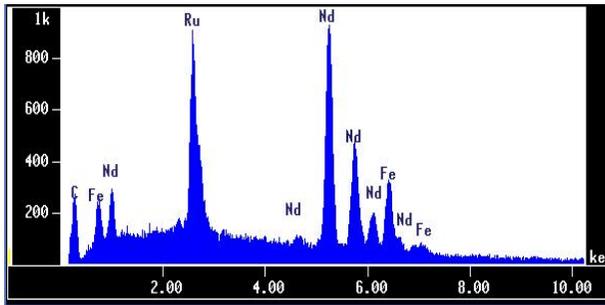


Figura 4.4: Espectro (EDX) da fase clara da liga  $Nd_{16}Fe_{76-x}Ru_xB_8$  para  $x = 6$ .

Os espectros da Figura 4.5 referem-se aos grãos mais escuros da liga, um fase rica em ferro, neodímio e rutênio.

Os difratogramas de raios-X estão mostrados na Figura 4.6 e os parâmetros de rede calculados estão mostrados na Tabela 4.2. O programa Rietveld foi usado para fazer o refinamento dos difratogramas e foi observado que a fase tetragonal 2:14:1 (P42/mmm) está presente em todas as amostras (corresponde aos picos de reflexões mostrados na figura para  $x = 0$ ). Outras fases minoritárias foram também identificadas (cujos picos não estão marcados), que correspondem à uma fase rica em neodímio. Nossos resultados confirmam que a rede encolhe ao longo da direção  $c$  da célula unitária tetragonal, com a substituição do ferro pelo rutênio (veja tabela). A razão  $c/a$  também

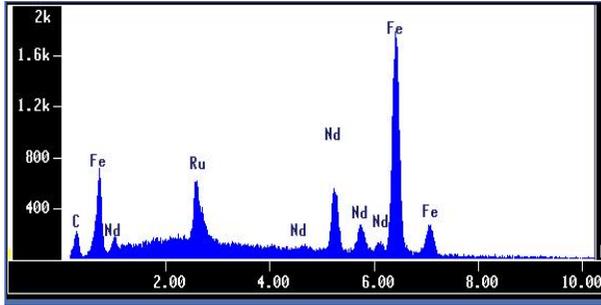


Figura 4.5: Espectro (EDX) da fase escura da da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 6$ .

diminui com esta substituição. Então, com a adição de Ru há uma redução no volume da célula unitária. Estes resultados estão de acordo com resultados experimentais anteriores. Além disso, com o aumento da concentração de rutênio ocorre um decréscimo na razão  $c/a$ , mais acentuado na direção  $c$ .

Tabela 4.1: Parâmetros de rede, razão  $c/a$ , volume da célula unitária, temperatura de Curie, magnetização de saturação, remanência e campo coercivo para as ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ . [6]

$x$	constante rede ( $a$ ) $a(\text{Å})$	$c$ $c(\text{Å})$	$c/a$	$V_o$ $(\text{Å})^3$	$T_C$ (K)	$\mu_o M_s$ (T)	$\mu_o M_r$ (T)	$H_c$ (kA/m)
0	8.800	12.190	1.385	943.99	585	1.34	1.25	920.0
6	8.808	12.155	1.380	943.00	547	1.00	0.43	107.7
11	8.812	12.134	1.377	942.22	545	0.66	0.35	232.2

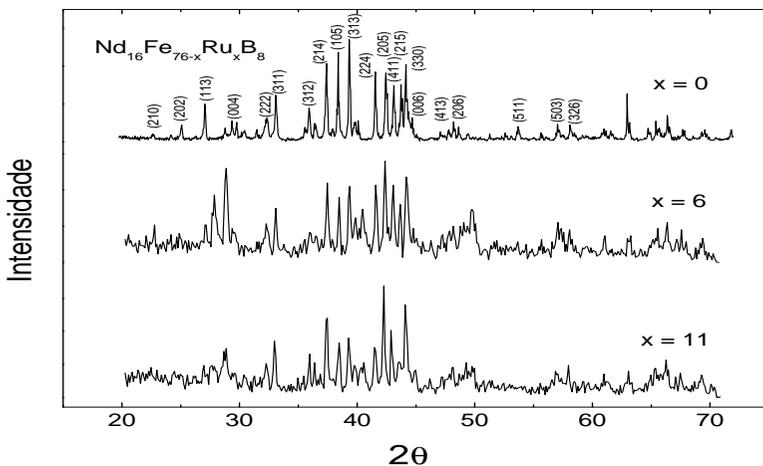


Figura 4.6: Difração de raios-X das ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ . As reflexões indicadas são da fase tetragonal 2 : 14 : 1.

Os espectros Mössbauer obtidos a 300 K e a 77 K são mostrados nas Figuras 4.7 e 4.9, e os parâmetros obtidos dos ajustes estão mostrados nas Figuras 4.8 e 4.10, respectivamente. Os espectros foram ajustados com um conjunto de seis sextetos, considerando-se os seis sítios de ferro não equivalentes desta fase. Como pode-se observar, o espectro Mössbauer à 300 K, para a amostra com  $x = 0$ , é típico da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Um dubleto com baixa intensidade foi acrescentado a fim de levar em conta uma pequena contribuição de fase paramagnética presente nestas ligas. Para baixa concentração de rutênio ( $x = 6$ ) dois dubletos foram adicionados para a contribuição desta fase. Para uma maior concentração de rutênio ( $x = 11$ ), além de um dubleto, foi adicionado ainda um sexteto, para incluir uma contribuição magnética, com um campo hiperfino  $B_{hf}$  de 33 T, que pode ser atribuído à presença de uma fase rica em Fe. Deste modo, optou-se por ajustar inicialmente o desvio isomérico (isomer

Tabela 4.2: Parâmetros Mossbauer a 300 K .

x	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)	$B_{hf}$ (T)	sítio
0	0.06	0.30	0.30	27.0	29.9	16k <sub>1</sub>
	-0.24	0.12	0.30	27.0	30.5	16k <sub>2</sub>
	-0.05	0.25	0.30	13.5	29.9	8j <sub>1</sub>
	0.12	0.67	0.30	13.5	35.3	8j <sub>2</sub>
	-0.47	-0.31	0.30	6.7	28.5	4c
	-0.05	0.12	0.30	6.7	26.5	4e
	0.03	0.63	0.30	7.1	-	d
6	-0.11	0.26	0.5	21.5	25.5	16k <sub>1</sub>
	-0.26	-0.05	0.5	14.5	17.3	16k <sub>2</sub>
	-0.16	0.25	0.5	14.0	20.7	8j <sub>1</sub>
	-0.28	-0.22	0.5	15.0	20.7	8j <sub>2</sub>
	-0.28	0.33	0.5	8.5	13.9	4c
	0.29	0.35	0.5	13.0	19.6	4e
	-0.13	0.95	0.5	6.0	-	d
0.08	0.60	0.2	3.0	-	d	
11	-0.20	0.19	0.6	15.6	17.5	16k <sub>1</sub>
	-0.23	-0.12	0.6	11.7	12.7	16k <sub>2</sub>
	-0.16	0.56	0.6	12.3	1.5	8j <sub>1</sub>
	-0.24	-0.41	0.6	12.8	3.9	8j <sub>2</sub>
	0.26	0.64	0.6	18.6	3.8	4c
	-0.13	0.41	0.6	12.2	10.6	4e
	0.01	1.50	0.6	11.9	-	d
0.0	0.0	0.8	13.1	33.0	s	

shift) (IS), seguido pelo desdobramento quadrupolar (QS), e posteriormente pelo campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ). As áreas relativas então foram os últimos parâmetros a serem ajustados. Para a amostra com  $x = 0$ , a qual exibe um espectro Mössbauer semelhante à  $Nd_2Fe_{14}B$ , as áreas relativas dos seis subspectros magnéticos (sextetos) foram construídas mantendo as populações relativas 16:16:8:8:4:4, atribuídas aos seis sítios de ferro 16k<sub>1</sub>, 16k<sub>2</sub>, 8j<sub>1</sub>, 8j<sub>2</sub>, 4e e 4c. A razão da população dos átomos de ferro entre estes sítios é igual à razão entre as áreas dos sextetos. Para as outras amostras, a restrição nas áreas não foi aplicada. Em 80 K a contribuição magnética é reforçada, como

Tabela 4.3: Parâmetros Mossbauer a 77 K.

x	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)	$B_{hf}$ (T)	sítio
6	0.21	-0.13	0.6	23.4	30.2	16k <sub>1</sub>
	-0.25	-0.41	0.6	16.5	24.2	16k <sub>2</sub>
	-0.19	-0.07	0.6	20.0	26.2	8j <sub>1</sub>
	-0.16	-0.55	0.6	18.8	28.9	8j <sub>2</sub>
	0.33	0.33	0.6	12.3	25.0	4c
	-0.27	0.03	0.6	3.4	16.1	4e
	-0.04	1.22	0.4	7.0	-	d
	0.25	0.14	0.2	1.0	-	d
11	-0.01	-0.23	0.6	18.1	27.6	16k <sub>1</sub>
	-0.11	-0.52	0.6	14.8	22.4	16k <sub>2</sub>
	0.11	0.61	0.6	13.9	16.1	8j <sub>1</sub>
	-0.16	-0.47	0.6	11.3	17.3	8j <sub>2</sub>
	0.26	0.26	0.6	13.2	20.3	4c
	-0.06	0.36	0.6	12.1	22.9	4e
	-0.13	1.10	0.7	7.0	-	d
	0.22	0.74	0.6	14.9	35.6	s

pode-se observar na Figura 4.9; para  $x = 11$  surgem maiores contribuições de diversos sítios de ferro deste composto.

Os resultados dos ajustes a 300 e a 77 K estão listados nas Tabelas 4.2 e 4.3. Observe que os parâmetros estão graficados pela concentração de rutênio. A preferência ocupacional pode ser estimada a partir da área relativa dos subspectros. Então, à fim de observar se há desvio aleatório na substituição do ferro, a análise dos espectros Mössbauer foi centrada naqueles subspectros correspondentes aos sítios com maior número de ocupação (sítios k e j). Daí, a diminuição brusca na área espectral correspondente aos sítios k<sub>1</sub> e k<sub>2</sub> indicam que os átomos de rutênio entram preferencialmente nestes sítios, enquanto que os átomos de ferro preferem os sítios j, como pode-se observar na Tabela 4.3; a 77 K, as áreas relativas espectrais seguem o mesmo comportamento observado na temperatura ambiente (ver Tabela 4.3 e Figura 4.9). Além disso, foi também verificado que, com a substituição de Ru, o desdobramento quadrupolar é mais afetado nos sítios 4e e 8j<sub>2</sub> do que nos outros (Figuras 4.8 e 4.10). A adição de Ru provoca também um forte efeito so-

bre o desvio isomérico IS, que torna-se maior e até positivo nos sítios 4e e 4c. Este parâmetro é muito sensível ao volume da célula de Wigner-Seitz, e mede a diferença entre a densidade de spin dos elétrons  $s$  no núcleo de ferro do absorvedor (amostra) e da fonte. Assim, o decréscimo na densidade de elétrons- $s$  no núcleo de ferro produz um aumento no desvio isomérico. O desvio isomérico também pode ser usado para distinguir estados de oxidação dos átomos de ferro. O aumento observado no desvio isomérico nas amostras ricas em ferro, pode ser entendido em termos de um aumento na polarização de caroço, o qual afeta a densidade de elétrons  $s$  no núcleo de ferro, como resultado de uma interação com a banda de condução.

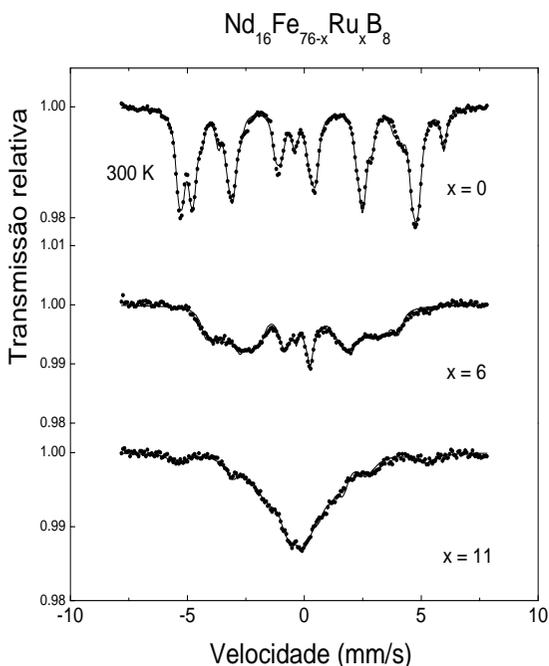


Figura 4.7: Espectro Mössbauer à temperatura ambiente (300 K).

Com um aumento na concentração de rutênio observou-se também uma mudança acentuada nos valores do campo hiperfino  $B_{hf}$ , que diminui quase monotonicamente nos seis sítios de ferro, para baixa concentração de rutênio (Figuras 4.8 e 4.10). É aceito geralmente que o campo hiperfino  $B_{hf}$  nos sítios de ferro dos ímãs permanentes terras-raras 2:14:1, decrescem na ordem:  $8j2 > 16k2 > 4c > 16k1 > 8j1 > 4e$ . Assim, um maior valor do campo hiperfino é esperado para sítios ricos em ferro e para aqueles com menor número de coordenação. Para baixas concentrações de rutênio, maiores valores no campo hiperfino são observados nos sítios j e k. Com o aumento desta, ocorre significativa mudança no campo hiperfino em sítios com menor coordenação.

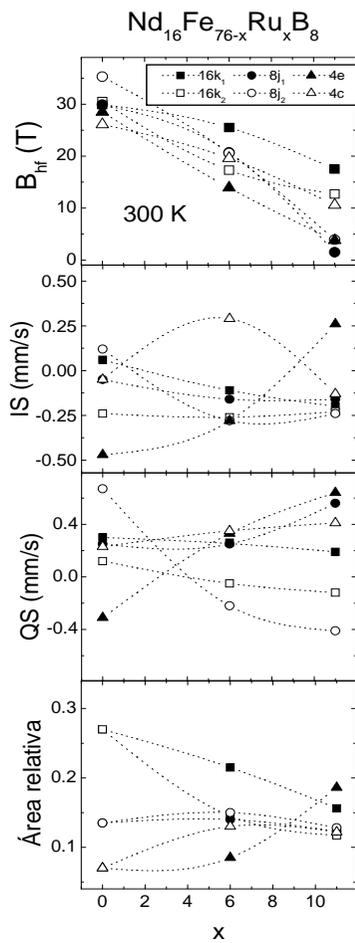


Figura 4.8: Parâmetros Mössbauer na temperatura ambiente (300 K).

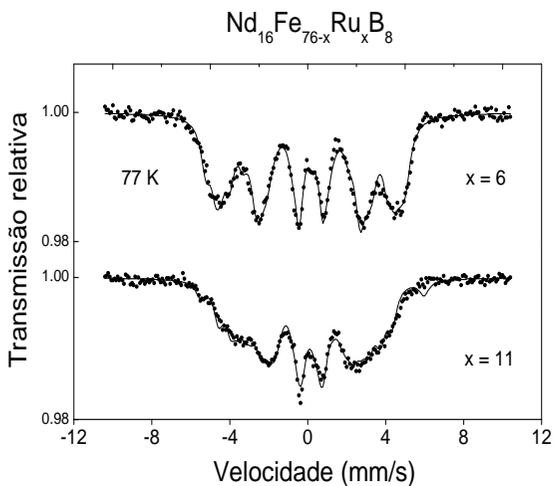


Figura 4.9: Espectro Mössbauer à temperatura de 77K.

Espera-se que introdução de interações antiferromagnéticas entre ferro-rutênio e ferro-ferro deve contribuir para o mecanismo que leva também à redução da temperatura de Curie. Uma vez que, em baixa concentração de soluto, mudanças químicas podem ocorrer apenas nas proximidades dos átomos de ferro, o comportamento dos parâmetros hiperfinos reflete o efeito da ocupação dos átomos de rutênio nas camadas vizinhas. Os parâmetros Mössbauer são determinados por meio de uma contagem estatística através de toda a amostra. Assim, a dependência observada desses parâmetros com a composição mostrados nas Figuras 4.8 e 4.10 indicam que as interações dos átomos do soluto tem caráter de ordem de longo alcance. Isto é refletido particularmente no comportamento monotônico do campo magnético hiperfino. Para baixas concentrações de rutênio pequenas variações são esperadas no ambiente químico nas vizinhanças dos átomos de ferro. Se apenas um mecanismo de curto alcance estivesse agindo, a dependência com a composição do campo

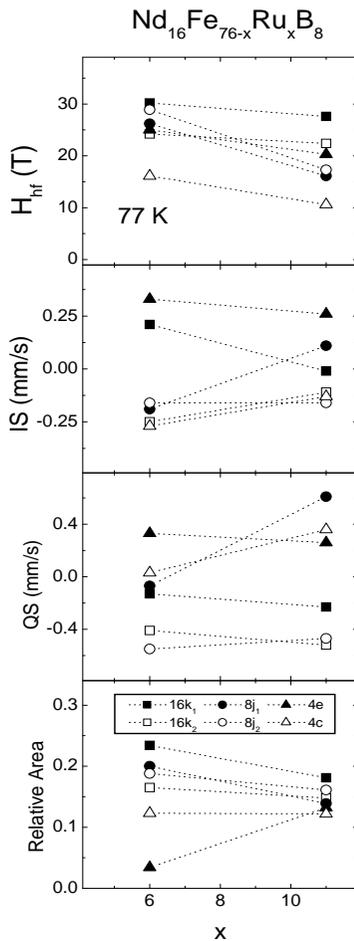


Figura 4.10: Parâmetros Mössbauer na temperatura de 77K.

hiperfino para maiores concentrações de rutênio poderia ser negligenciada, o que porém não é o caso.

Para investigar transições de fase foram feitas medidas com um calorímetro

(DSC). A parte significativa da curva está mostrada na Figura 4.11. A temperatura de Curie do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  é 585 K, e a redução é  $\frac{\partial \ln T_C}{\partial x} = -19\%$  para o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-y}\text{Ru}_y\text{B}$ . Um valor  $T_C = 549$  K foi encontrado, com 5 % at. Ru. Na primeira curva da figura (para  $x = 6$ ) uma anomalia aparece em 549 K, o que confirma que é a mesma fase. Outras transições fracas aparecem em temperaturas mais baixas, que podem ser atribuídas à relaxação estrutural ou à despolarização parcial de fases minoritárias. Para  $x = 11$  uma transição é observada em 547 K e outra fraca transição aparece em 311 K. A porcentagem na redução da  $T_C$  difere daquelas obtidas por Coey [6], o que se deve provavelmente a diferentes estequiometrias desses compostos.

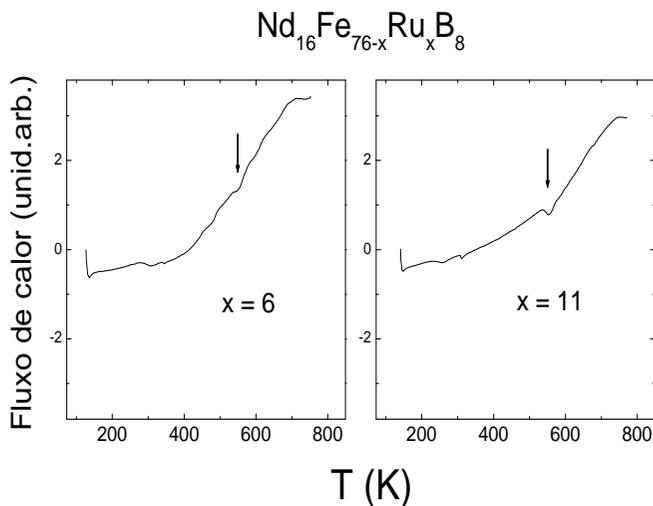


Figura 4.11: Curvas obtidas num calorímetro (as setas indicam  $T_C$ ).

Na Figura 4.12 estão mostrados os laços de histerese obtidos para essas ligas a 77 K. Com o aumento na concentração de rutênio ambas as magnetizações de saturação  $M_s$  e a remanente  $M_r$  decrescem. No entanto, a coercividade mostra um comportamento complexo e é fortemente afetada pela mudança na composição. O campo coercivo  $H_c$  cresce com o aumento da concentração de rutênio. Se considerarmos um relação linear simples conectando  $H_c$ ,  $M_s$  e o campo anisotrópico, então é esperado que nestas ligas o campo de anisotropia seja afetado pela concentração de rutênio. O comportamento das propriedades magnéticas extrínsecas com composição depende de forma complexa da dimensão das partículas e microestrutura metalúrgica, bem como da natureza e quantidade de fases intergranulares, o que é determinante nesta classe de compostos. A contribuição destas fases intergranulares também é fortemente influenciada pelo teor de soluto. A presença de uma fase ferromagnética macia (*soft*) foi detectada também por espectroscopia Mossbauer, atribuída então à presença de uma pequena quantidade de ferro. No entanto, a magnetização de saturação diminui nesta composição quando comparada com amostras ricas em ferro.

Em sistemas com forte anisotropia magnetocristalina, o campo crítico, que provoca a inversão da magnetização, é esperado aumentar com o aumento do tamanho do grão. Existe uma dependência linear do campo coercivo, além de uma contribuição de interação magnética dipolar local em sistemas heterogêneos. A redução do campo crítico, então, depende também da natureza da fase intergranular. O aumento no campo coercivo observado em  $x = 11$  pode ser devido à formação de maiores cristalitos imersos na fase paramagnética, devido ao aumento na concentração de rutênio. Com a adição deste pode-se considerar que ocorra um acoplamento antiferromagnético entre Fe-Ru, bem como entre alguns pares Fe-Fe. Assim, com maior quantidade de Ru um enfraquecimento das interações de troca é esperado, o que leva a uma decréscimo na temperatura de Curie, bem como a uma redução na magnetização de saturação. A adição de uma quantidade ainda maior de rutênio leva à uma perda do acoplamento magnético e uma queda na magnetização. Então a substituição de átomos de ferro por átomos de rutênio parece não ser mesmo aleatória, e os átomos Ru entram preferencialmente nos sítios k1 e k2 nas ligas  $Nd_{16}Fe_{76-x}Ru_xB_8$ .

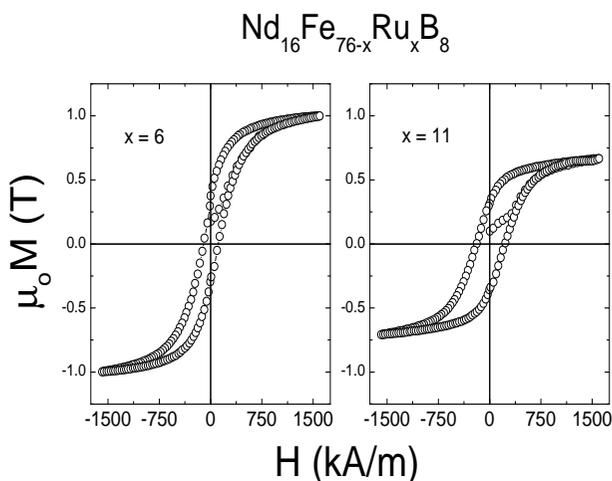


Figura 4.12: Laços de histerese à 77 K.

## 4.2 Sistema de ligas $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$

### 4.2.1 Introdução

Na tentativa em melhorar o desempenho magnético dos boretos  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{14}\text{B}$ , várias substituições de elementos 3d para o Fe foram investigadas. Dentre estes, a substituição de Fe por Co aumenta  $T_C$  substancialmente. Porém a magnetização espontânea diminui devido ao menor valor do momento magnético do cobalto. A energia anisotrópica, originária da subrede do metal de transição é da mesma ordem de magnitude nos compostos  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$  e  $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ . A substituição do cobalto leva também a um significativo decréscimo no tempo de recozimento necessário para endurecer magneticamente os lingotes de carbetos Nd-Fe-C. A adição combinada de metais 3d de difer-

entes pontos de fusão na região intergranular tem sido usada para aumentar a coercividade de ímãs Nd-Fe-B. Por outro lado a adição de rutênio reduz a temperatura de Curie, o campo anisotrópico e a magnetização de saturação. A forma como a temperatura de Curie decresce está associada com o aumento da interação de troca antiferromagnética (AF). Ligas binárias Fe-Ru desordenadas têm estrutura A2 (bcc) e são ferromagnéticas à temperatura ambiente. A temperatura de Curie decresce com o aumento da concentração de rutênio. Por outro lado, os parâmetros de rede têm um aumento linear com o aumento da concentração de rutênio em ligas ricas em Fe. A coercividade melhora consideravelmente na substituição de Fe por Co com um pouco de Ru. O mecanismo da coercividade é uma questão complexa que depende fortemente do procedimento de preparação das amostras. Em casos de regiões magneticamente ativas, separadas por matrizes não magnéticas, as paredes de domínio podem ficar ancoradas e para moverem-se necessitam de uma ativação térmica ou campos magnéticos externos elevados. Neste trabalho estuda-se também o efeito de substituição de Co pelo Ru no composto  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ , para investigar a dependência da composição das propriedades magnéticas intrínsecas e o papel desempenhado pela sub-rede 3d nesses materiais. Este estudo contribui para obter mais informações e também para esclarecer o mecanismo que rege a interação entre os terras raras e os metais de transição.

## 4.2.2 Resultados e discussão

Para investigar a morfologia e a composição das ligas foram feitas medidas de micrografia (EDX e WDS). As imagens de micrografia foram feitas usando elétrons secundários. Observa-se na Figura 4.14 a presença de três fases distintas, uma fase cinza clara, uma escura e outra cinza escura.

Os espectros da Figura 4.15 referem-se aos grãos mais claros da liga. Esta fase é rica em cobalto, neodímio e rutênio.

Os espectros da Figura 4.15 referem-se aos grãos mais escuros da liga. Esta fase também parece ter uma presença significativa dos elementos neodímio e rutênio.

A Foto 4.17 refere-se à liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 11$ . Observa-se a presença de três fases, uma cinza clara, outra cinza escura e outra escura.

O espectro da Figura 4.18 refere-se aos grãos mais claros da liga. Esta fase é rica em cobalto (82%), neodímio(12%) e rutênio (6%).

O espectro da Figura 4.18 refere-se aos grãos cinza da liga. Esta fase tem uma presença significativa dos elementos cobalto (59%) e uma quantidade

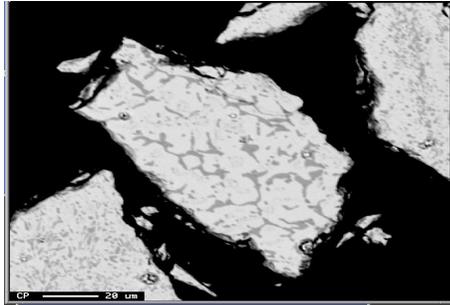


Figura 4.13: Micrografia da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 6$ .

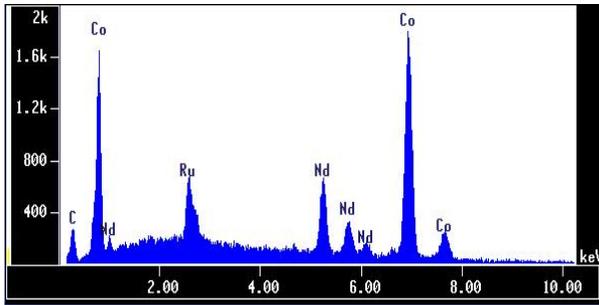


Figura 4.14: Espectro da fase cinza clara liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 6$ .

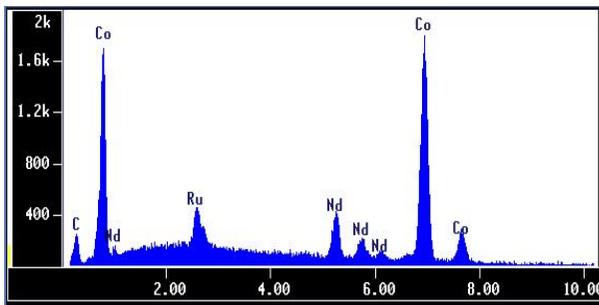


Figura 4.15: Espectro da fase escura da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 6$ .

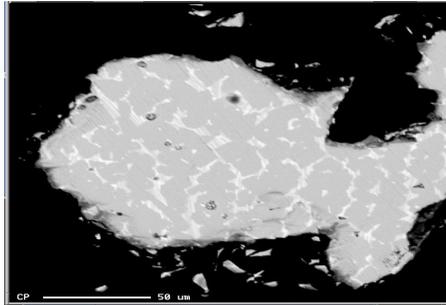


Figura 4.16: Micrografia da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 11$

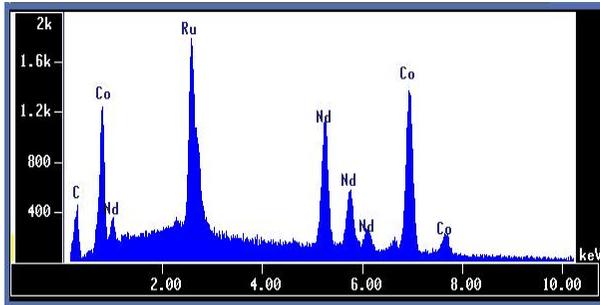


Figura 4.17: Espectro da fase clara da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 11$

menor de neodímio(12%) e rutênio (18%).

A Figura 4.19 mostra os espectros de difração de raios-X(XRD) das ligas estudadas. Na parte de cima da figura é mostrado os difratogramas de raios-X do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  para fazer comparação com outras amostras. Estão mostrados os picos de difração da fase magnética 2:14:1 ( $\phi$ ). Os parâmetros de rede listados na Tabela 4.4 foram encontrados usando o programa Rietveld.

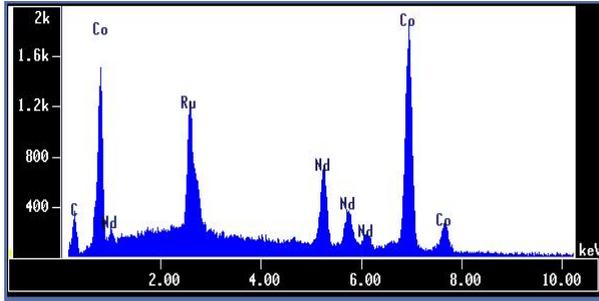


Figura 4.18: Espectro da fase cinza da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  para  $x = 11$

Esta amostra foi preparada pelo mesmo procedimento das demais. O valor dos parâmetros de rede da fase 2:14:1 são  $a = 8,800 \text{ \AA}$  e  $c = 12,190 \text{ \AA}$ , o que está de acordo com valores encontrados em outros trabalhos. Outras fases secundárias estão presentes nas amostras, mas os picos da fase tetragonal dura podem ser vistos em todas as amostras. Como pode-se observar na Tabela 4.4, a substituição do rutênio tem um forte efeito no volume da célula unitária. O parâmetro  $a$  aparentemente é mais sensível nesta substituição, e a rede encolhe no plano basal. A separação entre os planos atômicos vizinhos ao longo da direção  $c$  da célula tetragonal permanece praticamente a mesma. Então, é esperado que a energia de anisotropia magnetocristalina seja fortemente afetada pelo aumento na concentração de rutênio. Este comportamento é bastante diferente daquele observado nas ligas  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_{14}\text{B}$ .

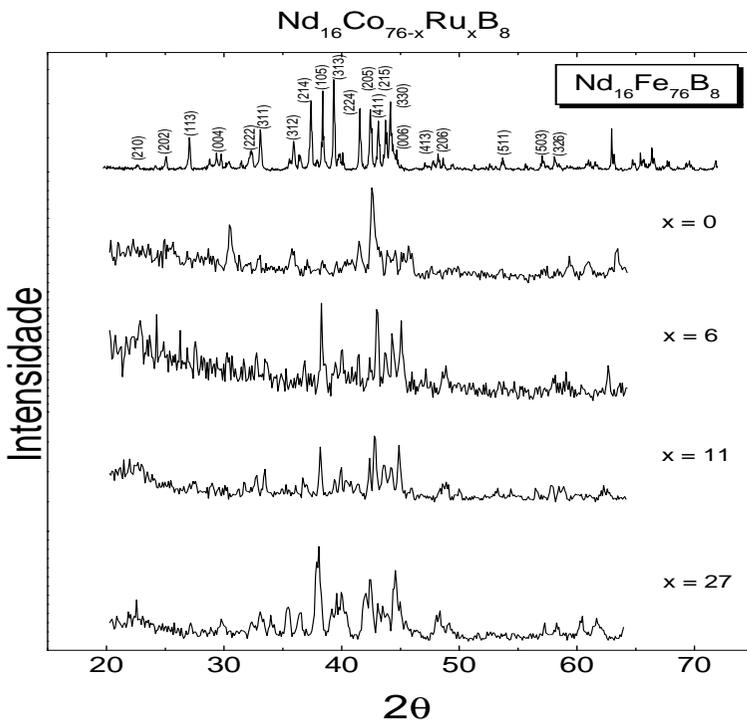


Figura 4.19: Difração de raios-X das ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ . As reflexões indicadas são da fase tetragonal 2 : 14 : 1 .

Uma balança termogravimétrica com campo magnético aplicado (TGA) foi utilizada para determinar as temperaturas de Curie ( $T_C$ ) das amostras. Os valores de  $T_C$  obtidos estão mostrados na Tabela 4.4. Para  $x=0$   $T_C = 995$  K, o que está de acordo com a literatura. Para o modelo de dois-subsistemas onde nós podemos definir bem o momento magnético local para Co e sub-rede do Ru, para baixas concentrações de Ru a temperatura de ordenamento

Tabela 4.4: Parâmetros de rede, temperatura de Curie, magnetização de saturação, remanência e campo coercivo à 77 K para as ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ .

$x$	Constante de rede ( $\text{\AA}$ )		$V_o$ ( $\text{\AA}^3$ )	$T_C$ (K)	$\mu_o M_s$ (T)	$\mu_o M_r$ (T)	$H_c$ (kA/m)
	$a$	$c$					
0	8.890	12.140	959.45	995	0.90	0.25	101.9
6	8.040	12.120	783.46	789	0.79	0.11	42.4
11	8.190	11.860	795.52	647	0.54	0.24	110.0
27	8.800	12.160	941.67	472	0.28	0.23	161.3

deveria ser determinada pelo subsistema de Co. Assim, com a diminuição de concentração de Co é esperado que  $T_C$  diminua. A substituição de Ru, causa diminuição na  $T_C$ , estabelecendo um acoplamento antiferromagnético entre as subredes do metal. Então, para concentrações mais altas de Ru a rede se expande, mas a temperatura de Curie ainda diminui. Este efeito surge de um enfraquecimento das interações ferromagnéticas (nas subredes Co-Co e Ru-Ru) como também um aumento no número de interações antiferromagnéticas (AF). Além, disso há uma tendência de encontrarmos uma ordem ferrimagnética entre os dois subsistemas metálicos. Isto também contribui para que se acentue o mecanismo de competição que está acontecendo. Para o modelo mais simples de campo molecular em ligas ricas em Co a ordem magnética é governada pelo subsistema do Co, já para concentrações altas de Ru o ordenamento magnético é determinado pelo subsistema do Ru. A diminuição da rede causa uma maior ligação entre os átomos de Ru sendo uma razão para o comportamento não-linear observado da  $T_C$ .

Na Figura 4.20 são mostradas as curvas de histerese a 77 K para as ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ . Na Tabela 4.4 estão listados a magnetização de saturação ( $M_s$ ), a remanência ( $M_r$ ) e o campo coercivo ( $H_c$ ). Para a amostra com  $x = 0$ , a  $M_s$  a 80 K foi estimada como sendo 0.90 T. Quando aumentamos a concentração de Ru o momento magnético médio e  $M_s$  diminuem até  $x = 27$ , como pode ser visto na Tabela 4.4. O forte decréscimo no momento magnético e na magnetização de saturação com o aumento de Ru indica um mecanismo de diluição não esperado neste caso. Ao invés, ocorre um mecanismo competitivo, onde os átomos de Ru estão sofrendo um pequeno acoplamento antiferromagnético com os átomos de Co. A diminuição no volume da célula unitária devido à substituição do cobalto pelo rutênio também pode ser responsável pela diminuição observada na magnetização de saturação e na temperatura de

Curie.

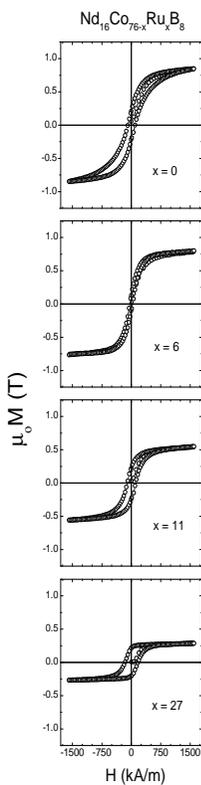


Figura 4.20: Curvas de histerese das ligas  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xB_8$  à 80 K.

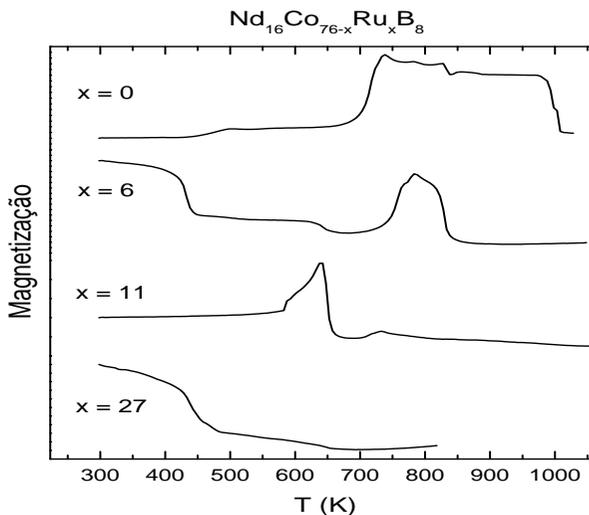


Figura 4.21: Curvas registradas com uma balança termogravimétrica.

A remanência dessa liga exibe um comportamento complexo. Inicialmente, com adição de pouco Ru,  $M_r$  diminui significativamente. Com o aumento de Ru,  $M_r$  aumenta até aproximadamente aquele valor em  $x = 0$ . O campo coercivo  $H_c$  também tem um comportamento complexo. Inicialmente decresce com a adição de Ru. A seguir  $H_c$  aumenta com a substituição do Co pelo Ru até um máximo em  $x = 27$ . Isto corresponde à mesma composição onde a magnetização de saturação tem seu menor valor.

Em comparação com as ligas  $Nd_2(Fe_{1-x}Ru_x)_{14}B$ , grandes diferenças têm sido observadas. Naquele caso, a diminuição dos parâmetros de rede com a adição de rutênio que substituiu o ferro, ocorre devido a uma interação anti-ferromagnética entre as subredes do metal. Já que os átomos de neodímio são acoplados ferromagneticamente com os átomos de ferro, a substituição de rutênio impõe um mecanismo de competição que contribui para decrescer a interação de troca, com um decréscimo na temperatura de Curie. De nossos resultados pode ser concluído que nas ligas  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xB_8$ , os átomos de rutênio também acoplam antiferromagneticamente com os átomos de cobalto,

o que contribui para um decréscimo na temperatura de Curie  $T_C$ .

A coercividade nas ligas  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xB_8$  aumenta significativamente com a substituição do Co por Ru, enquanto na liga  $Nd_2(Fe_{1-x}Ru_x)_{14}B$  ela decresce com a substituição do Fe pelo Ru. Por outro lado, o rutênio pode ser adicionado de forma limitada dentro da fase tetragonal 2:14:1 da liga  $Nd_2(Fe_{1-x}Ru_x)_{14}B$  e em ligas  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xB_8$  o limite da solubilidade parece ser maior. Nas ligas  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xB_8$  o decréscimo na magnetização com o aumento da temperatura é maior do que nas ligas  $Nd_2(Fe_{1-x}Ru_x)_{14}B$ . Além disso, como consequência da diminuição da rede os átomos de neodímio estão ficando mais próximos, o que deve influenciar na anisotropia magnetocristalina, como tem sido observado nos compostos com cobalto, onde a transição para anisotropia planar toma forma. Caso contrário, para maior concentração de rutênio, o volume da célula unitária aumenta, como pode ser visto na tabela. O aumento no volume da célula unitária com o aumento da concentração de rutênio tem razão química, os estados 4d. O aumento na concentração de rutênio leva a um aumento na repulsão coulombiana devido a introdução dos estados 4d (não localizados). Um mecanismo de competição ocorre com ordenamento ferromagnético entre Co-Co e Ru-Ru e um ordenamento antiferromagnético entre Co-Ru.

## 4.3 Sistema de ligas $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$

### 4.3.1 Introdução

A substituição de carbono por boro no composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  foi relatada pela primeira vez por Bolzoni e colaboradores no sistema no  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_{1-y}\text{C}_y$  [10]. Adição dos elementos boro e cobre pode facilitar a formação do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ . Os carbetos são conhecidos por serem menos estáveis do que os boretos. Os carbetos são duros magneticamente, como os boretos, mas eles normalmente não se cristalizam diretamente a partir da fusão, o que permite alcançar alta coercividade nestes materiais. Os compostos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  assemelham-se em muitos aspectos, inclusive os momentos magnéticos do neodímio são próximos do valor do íon livre. A substituição parcial do boro por carbono produz uma pequena diminuição na magnetização de saturação e na temperatura de Curie. Tem-se observado que a substituição por cobalto, silício e alumínio não afeta a formação da fase magnética dura nos carbetos. A temperatura de Curie diminui com a adição de carbono, enquanto um aumento foi verificado quando o ferro é substituído parcialmente pelo cobalto. Neste sentido investigamos o efeito da substituição do boro pelo carbono, e as propriedades magnéticas destes boretos.

### 4.3.2 Resultados e discussão

Pela análise de micrografia observa-se na Figura 4.22 a presença de três fases distintas, uma fase clara, uma escura e outra cinza.

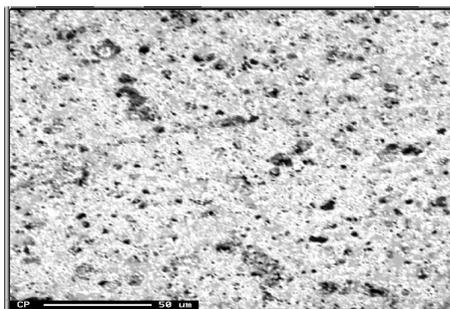


Figura 4.22: Micrografia da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$  para  $x = 6$

Os espectros (EDX) mostrados na Figura 4.23 refere-se aos grãos mais claros da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$ . Esta fase é rica em cobalto, neodímio e rutênio.

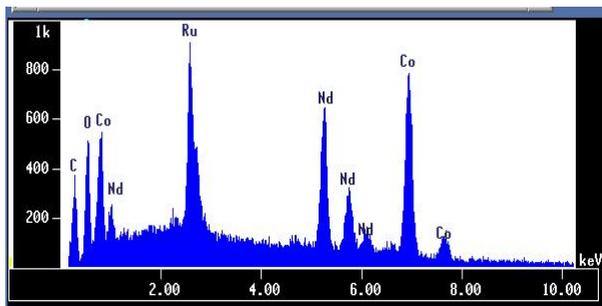


Figura 4.23: Espectro (EDS) da fase clara da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$  para  $x = 6$

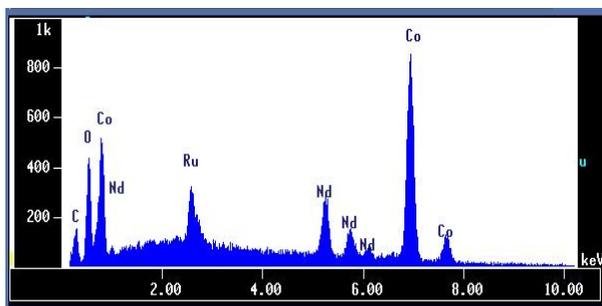


Figura 4.24: Espectro (EDS) da fase escura da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$  para  $x = 6$

A análise dos resultados de difração de raios-X mostrou que estas ligas possuem a fase magnética dura tetragonal 2:14:1, para composições acima de  $x = 27$ . O composto é formado juntamente com fases secundárias, que são, provavelmente, uma mistura de uma fase rica em neodímio  $\text{Nd}_2\text{C}_3$ , estrutura do tipo  $\alpha$  e  $\epsilon$ , como já foi observado anteriormente em sistemas similares. A Figura 4.25 mostra os difratogramas de raios-X (DRX). Os parâmetros de rede estão indicados na Tabela 4.5. Com o aumento da concentração de

Ru, ocorre uma expansão no parâmetro  $a$  e uma diminuição nos parâmetros  $c$  da célula unitária. Como consequência ocorre uma diminuição no volume da célula. A razão  $c/a$  também decresce com o aumento da concentração de Ru. Os resultados do sistema  $Nd_2Fe_{14-x}Ru_xB$  mostram que apenas uma fase é formada para concentrações de rutênio até 14%at.. A diminuição no parâmetro  $c$  foi mais acentuada do que o parâmetro  $a$  (plano). O átomo de Ru é maior que o átomo de Co, que ocupa os sítios cristalográficos 16k1, 16k2, 8j1, 8j2. A expansão no plano da rede indica que o Ru ocupa o lugar do Co. A expansão no plano da rede indica, portanto, que o rutênio ocupa preferencialmente os sítios do cobalto. No entanto, quando comparados com os boretos  $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ , a contração da rede no plano é menor.

As temperaturas de Curie foram determinadas com uma balança magnética (TGA) na temperatura ambiente. Curvas de histerese foram registradas a 300 K em um campo magnético de até 15 kOe usando um magnetômetro de amostra vibrante.

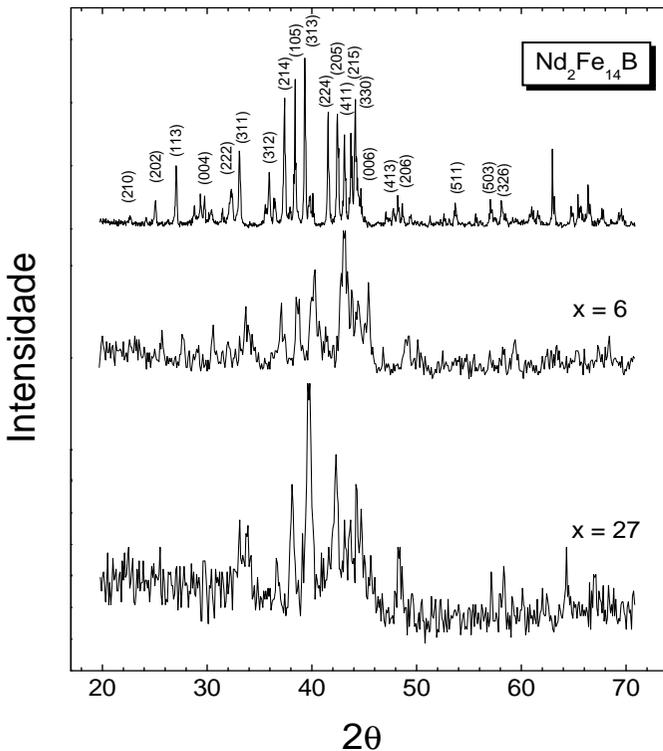


Figura 4.25: Difração de raios-X das ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$ . As reflexões indicadas são da fase tetragonal 2 : 14 : 1 .

As curvas de histerese medidas à temperatura ambiente (300K) estão indicadas na Figura 4.27. Nem remanência nem campo coercivo são observados, embora com  $x = 6$  a saturação seja atingida. Para a liga com  $x = 27$  um com-

Tabela 4.5: Parâmetros de rede, temperatura de Curie, magnetização de saturação, remanência e campo coercivo a 300 K para as ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$ .

$x$	Constante de rede ( $\text{\AA}$ )		$V_o$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>3</sup>	$T_C$ (K)	$c/a$
	$a$	$c$			
0	8.890	12.140	959.45	722	1.365
6	7.650	12.252	717.02	432	1.601
27	7.822	11.425	699.02	421	1.461

portamento paramagnético (ou antiferromagnético) é identificado. Observa-se uma pequena histerese indicando que tem um pouco de material ferromagnético presente na amostra. Este resultado confirma o resultados de medidas de TGA (Figura 4.27) que mostram uma contribuição ferromagnética nesta liga com  $T_C = 421$  K. No entanto, uma pequena contribuição também pode-se esperar de fases secundárias que estão presentes nesta liga.

A dependência da magnetização com a temperatura foi obtida com medidas de termogravimetria (TGA) e estão mostradas na Figura 4.27. As curvas de magnetização mostram colapsos nas transições magnéticas. As temperaturas de Curie estão mostradas na Tabela 4.5. Observa-se uma diminuição na  $T_C$  com o aumento da concentração de Ru. Estas temperaturas são menores que aquelas com puro boro, bem como aqueles das ligas  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ru}_x\text{B}$  [24, 29]. A temperatura de Curie é determinada principalmente pela interação de troca dos íons magnéticos 3d, e então é esperado uma sensível mudança com o aumento na concentração de Ru. A diminuição da magnetização antes do colapso, como pode ser visto na Figura 4.26, é devido a uma contribuição residual das fases minoritárias. A formação de uma pequena lombada na curva em  $x = 6$  poderia estar associada a formação de clusters ferromagnéticos no estado sólido em uma reação de decomposição que pode ocorrer com o aumento da temperatura.

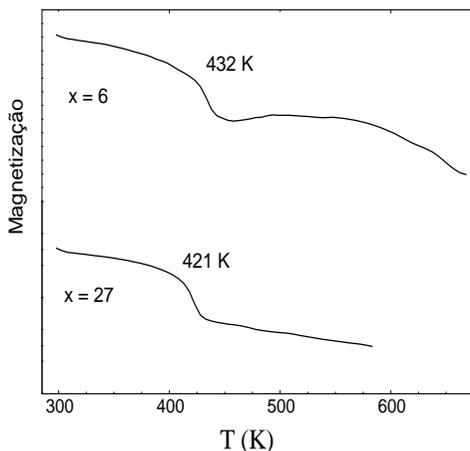


Figura 4.26: Medidas de magnetização das ligas  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xC_7B$ .

Observa-se que a temperatura de Curie decresce suavemente com o aumento da concentração de rutênio, enquanto a magnetização de saturação tem uma queda brusca. Deste modo, o efeito de variações na composição sobre essas quantidades é muito maior do que se deveria esperar a partir de um simples mecanismo de diluição. Este comportamento leva a se pensar que existe uma tendência de ordenamento antiferromagnético ocorrendo nestas ligas. Isto pode ser explicado por uma competição entre um ordenamento antiferromagnético entre cobalto e rutênio (Co-Ru) e um ordenamento ferromagnético entre cobalto e cobalto (Co-Co) e rutênio e rutênio (Ru-Ru).

Assim como os boretos os carbetos são duros magneticamente. O composto  $Nd_2Fe_{14}C$  é ferromagnético com uma temperatura de Curie  $T_C = 535$  K.

Os momentos magnéticos dos átomos de ferro nestes compostos foram avaliados como sendo cinco por cento mais baixos do que no composto  $Nd_2Fe_{14}B$  [36]. A partir desta investigação pode ser concluída que a adição de boro favorece a estabilização da fase tetragonal 2:14:1 nestas ligas. Trabalhos anteriores indicaram que a adição de 1% atômico de B aumenta a temperatura de Curie nos carbetos, embora prejudique a coercividade. Pode-se dizer que o mesmo está ocorrendo nas ligas  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xC_7B$ .

Os sítios que são ocupados pelos átomos de boro e carbono na estrutura tetragonal estão mais próximos dos de neodímio. É esperado efeito de troca entre os átomos de boro e carbono causando uma mudança significativa na anisotropia magnetocristalina. Então, nesses sistemas com forte anisotropia magnetocristalina, espera-se que o campo crítico aumente com o aumento de tamanho dos grãos. Nas ligas estudadas, isto tem sido observado nos estudos de difração de raios-X. Pequenos tamanhos de grãos são gerados com o aumento da concentração de rutênio, que é prejudicial à formação da coercividade. Nas ligas ricas em cobalto as propriedades magnéticas intrínsecas são regidas pelo subsistema do cobalto, considerando que o átomo de Co possui um maior momento magnético. Como consequência, para uma menor concentração de rutênio, o comportamento ferromagnético da temperatura de Curie é determinada pelo subsistema do cobalto. No entanto, com o aumento da concentração de rutênio, além da expansão no plano da rede, existe uma tendência ao aparecimento de interações de troca antiferromagnéticas entre Co-Ru e Ru - Ru, o qual faz aumentar a importância do subsistema do rutênio sobre o comportamento da temperatura de Curie. É esperado que a magnetização de saturação sofra a mesma influência. Foi apontado que o boro age como um doador de elétrons e que o carbono pode doar mais elétrons que o boro, o que poderia explicar a magnetização de saturação máximo nos compostos  $Nd_2(Fe, Co)B$ . Neste caso, para o composto  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xC_7B$ , com  $x = 6$  a magnetização de saturação medida a 300 K é maior que aquela observada no boreto  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xB$  na mesma composição. A adição de boro e carbono combinada espera-se ser a origem deste resultado.

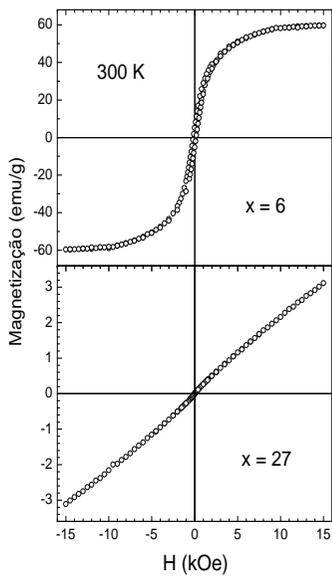


Figura 4.27: Curvas de histerese das ligas  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xC_7B$ .

## 4.4 Sistema de ligas $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{72-x}\text{Ru}_x\text{C}_{11}\text{B}$

### 4.4.1 Introdução

Acredita-se que o papel do boro é estabilizar a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . A deficiência de boro leva à formação de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  como uma segunda fase. Substituindo boro por carbono neste sistema uma nova família aparece que se cristaliza com a mesma estrutura cristalina tetragonal. A estrutura comum dos boretos e carbetos tetragonais R-Fe sugerem que eles devem formar soluções sólidas ao longo de uma grande abrangência. Os parâmetros de rede  $c$  dos boretos e carbonetos diferem suficientemente permitindo facilmente a separação das fases. Pouca concentração de carbono leva à formação do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}_x$  com sendo a fase principal. Muito carbono aumenta a fase  $\alpha$ -Fe inibindo a formação da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ . As experiências têm demonstrado que a sinterização de imãs permanentes  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  para produzir pequenas partículas adequadas para aplicação prática leva a uma grave perda na coercividade o que não é encontrado nos carbonetos. Por outro lado, para evitar a propagação das paredes de domínio o tamanho das partículas livres devem ser controlados, bem como a composição e a repartição da menor fase intergranular rica em neodímio. Uma investigação sobre o soluto para substituições no composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  tem indicado que a liga  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ru}_x\text{B}$  com  $0 < x < 2$  cristaliza-se em uma estrutura tetragonal  $\text{P4}_2/\text{mmn}$  com  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . As fases formadas nestas ligas consistem de  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Ru})\text{C}$ ,  $\alpha$ -Fe e  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Ru})\text{C}_x$ . A temperatura de Curie decresce quando o ferro é substituído pelo rutênio. Este fato deve-se a diminuição das interações de troca que ocorrem com a diminuição dos parâmetros de rede com o aumento da concentração de Ru. Ocorrem também interações antiferromagnéticas entre os átomos de ferro e rutênio. No entanto, as propriedades magnéticas obtidas em ligas baseadas em Nd-Fe-C ainda são comparativamente pequenas, em parte devido a presença de carbetos muito corrosivo. Neste trabalho faz-se uma investigação das propriedades estruturais e magnéticas do  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{72-x}\text{Ru}_x\text{C}_{11}\text{B}$  com uma adição combinada de boro e carbono [36].

## 4.4.2 Resultados e discussão

A micrografia mostrada na Figura 4.28 mostra a presença de três fases, uma fase clara, uma escura e outra cinza.

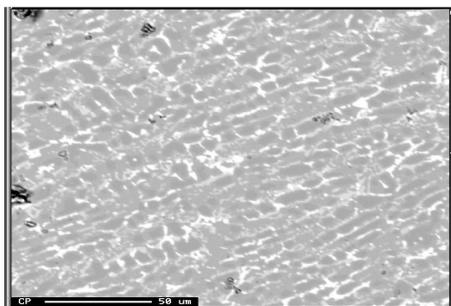


Figura 4.28: Micrografia da liga  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  para  $x = 6$

Os espectros da Figura 4.29 referem-se aos grãos mais claros da liga  $Nd_{16}Co_{76-x}Ru_xC_7B$ . Esta fase é rica em cobalto, neodímio e rutênio.

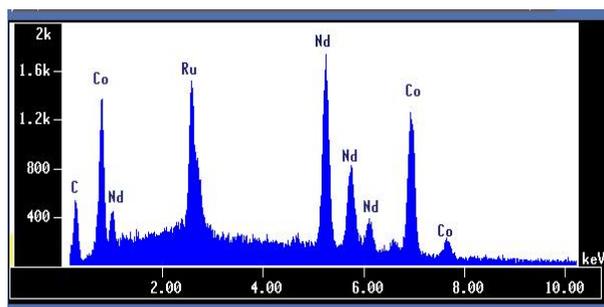


Figura 4.29: Espectro da fase clara da liga  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  para  $x = 6$

Os espectros mostrados na Figura 4.30 referem-se aos grãos mais escuros da liga. É uma fase rica em cobalto.

A Figura 4.31 mostra a micrografia da liga  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  para  $x = 11$  e a Figura 4.32 mostra o espectro obtido para esta liga que é rica em Nd e Co.

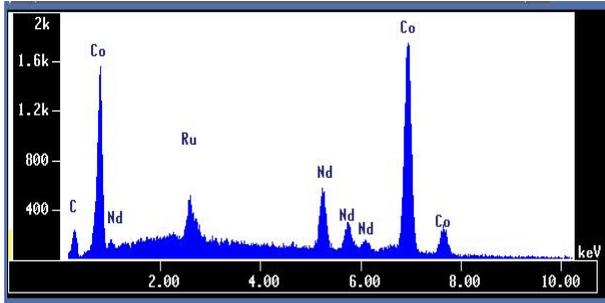


Figura 4.30: Espectro da fase escura da liga  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  para  $x = 6$

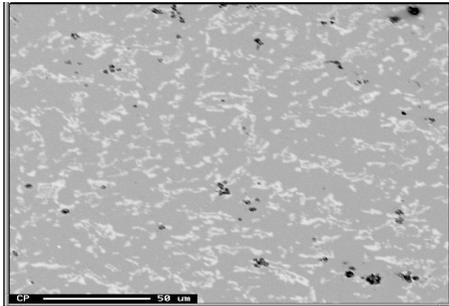


Figura 4.31: Micrografia da liga  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  para  $x = 11$

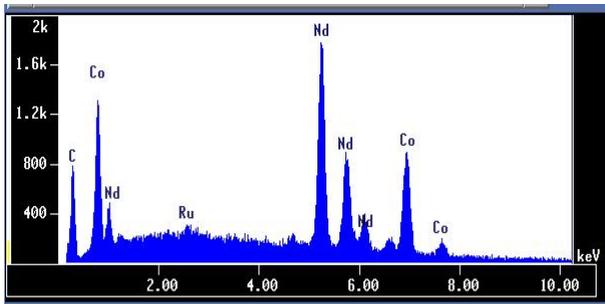


Figura 4.32: Espectro da fase clara da liga  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  para  $x = 11$

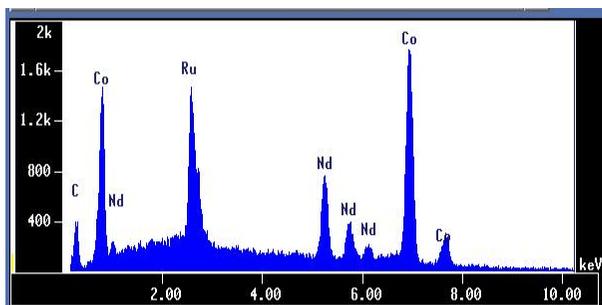


Figura 4.33: Espectro da fase escura da liga  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  para  $x = 11$

Os difratogramas de raios-X estão mostrados na Figura 4.34. Um difratograma da fase  $Nd_2Fe_{14}B$  é mostrado par melhor comparação. Observou-se que todas as ligas estudadas possuem a fase tetragonal 2:14:1 ( $P4_2/mmm$ ). Também foram encontrados picos de outras fases minoritárias, que provavelmente são uma mistura de fases ricas em Nd, C e Nd (como  $Nd_2C_3$ ). A proporção relativa das fases secundárias aparentemente diminuí com a quantidade de rutênio, como pode ser observada pelo decréscimo nas intensidades das reflexões de Bragg. Os parâmetros de rede encontrados para a fase tetragonal principal estão listados na tabela a seguir. Como se pode ver, ocorre uma expansão no plano (parâmetro a) da rede, com o aumento da concentração de rutênio. Observa-se um diminuição ao longo do parâmetro c da rede cristalina. Isto leva a um decréscimo na razão c/a e no volume da célula unitária quando o cobalto é substituído pelo rutênio. Este comportamento é diferente daquele observado em boretos-Co onde o volume da célula unitária aumenta quando Co é substituído por Ru.

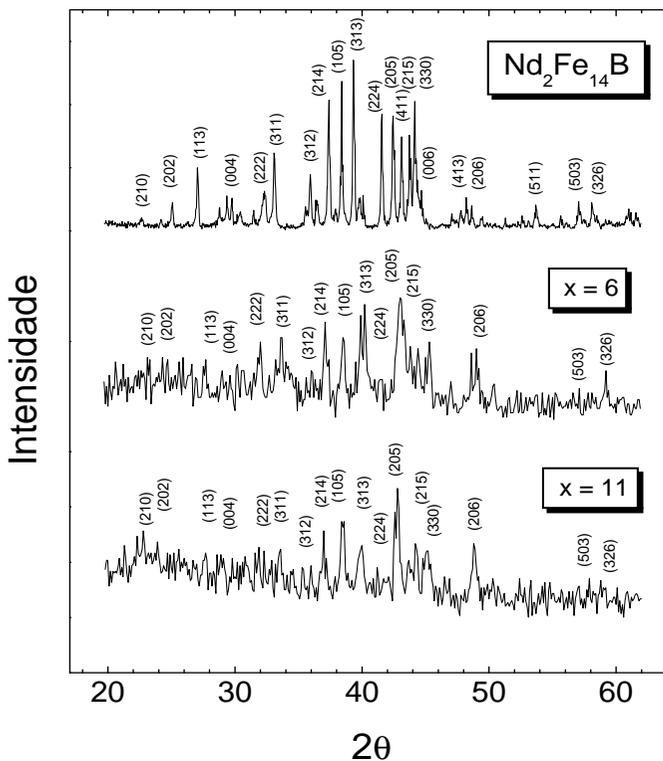


Figura 4.34: Difração de raios-X das ligas  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$ . As reflexões indicadas são da fase tetragonal 2 : 14 : 1 .

Na Figura 4.35 estão mostrados as curvas de histerese (M x H) registradas

Tabela 4.6: Parâmetros de rede, temperatura de Curie, magnetização de saturação, remanência e campo coercivo (80 K) para as ligas  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$ .

$x$	Constante de rede (Å)		$V_o$ (Å) <sup>3</sup>	$T_C$ (K)	$c/a$
	$a$	$c$			
0	8.890	12.140	959.45	720	1.365
6	8.547	12.685	926.65	830	1.48
11	8.679	11.980	902.47	516	1.38

a 300 K onde as características de uma material ferromagnético podem ser observadas. A remanência e o campo coercivo destas ligas são pequenos. A magnetização de saturação não foi atingida para campos até 15 kOe a 300 K. O comportamento observado indica que ocorre diminuição da magnetização com o aumento de Ru. O mesmo comportamento é esperado para o momento magnético. No entanto, essas ligas não possuem nem remanência nem campo coercivo.

A Figura 4.36 mostra a magnetização em função da temperatura das ligas  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$  na temperatura ambiente em um campo de 0.5 T. As temperaturas de Curie estão mostradas na Tabela 4.6. A primeira transição vista na Figura 4.36 em 830 K é da fase tetragonal 2:14:1. Observa-se ainda, uma magnetização em temperaturas mais elevadas, e um colapso total da magnetização ocorre em 1068 K. Espera-se que esta contribuição seja oriunda de fases minoritárias.  $T_C$  para o  $Nd_2Fe_{14}C$  é 535 K, enquanto para o boreto baseado em Co com  $x = 6$ ,  $T_C = 789$  K. Apesar de o volume da célula unitária ser maior na fase tetragonal para  $x = 6$ , como está indicado na Tabela 4.6, a temperatura de Curie é mais alta do que a do carbeto com a mesma quantidade de rutênio e maior quantidade de cobalto. Aumentando a concentração de Ru a temperatura de Curie diminui para 516 K, em  $x = 11$ .

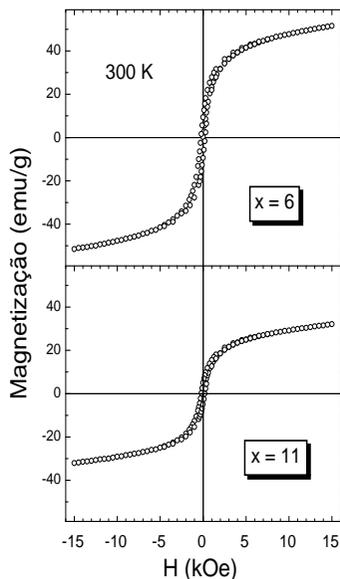


Figura 4.35: Curvas de histerese das ligas  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B$ .

Em ligas baseadas em Nd-Fe-C a remanência e o produto máximo de energia aumentam tanto com o aumento do conteúdo de neodímio como de carbono. Um aumento na quantidade de carbono aumenta a quantidade de  $Nd_2Fe_{14}C$ . No entanto, uma alta concentração de carbono também aumenta a quantidade de  $\alpha$ -Fe. Neste caso, a adição de boro aparentemente está favorecendo a formação da fase tetragonal 2:14:1. A temperatura Curie é fortemente afetada pela mudança de composição, a qual reflete em mudanças que ocorrem nas forças de em interações e no volume da célula unitária. Os elevados valores obtidos para a temperatura de Curie nestes compostos, quando com-

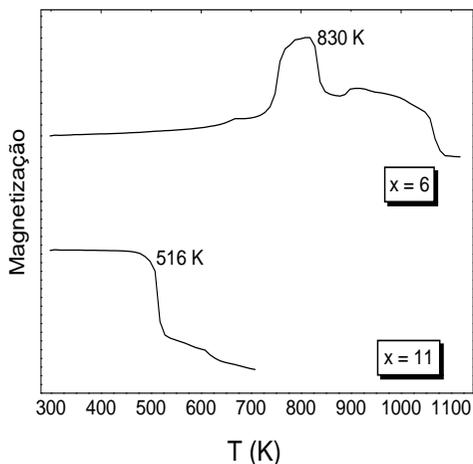


Figura 4.36: Medidas de Magnetização das ligas  $Nd_{16}Co_{72-x}Ru_xC_{11}B_8$ .

pardos com os carbetos e boretos, indicam que os átomos de boro também contribuem para fortalecer interações. Porém, a origem da forte dependência da temperatura de Curie  $T_C$ , com a composição é o efeito do volume. A expansão da rede no plano basal enfraquece as interações ferromagnéticas cobalto-cobalto (Co-Co). A diminuição do parâmetro  $c$  fortalece interações antiferromagnéticas entre cobalto- rutênio (Co-Ru) e rutêni- rutênio (Ru-Ru). Com o aumento da concentração de rutênio ocorre um decréscimo no número de interações ferromagnéticas.

O desenvolvimento de correlações spins antiferromagnéticos leva inevitavelmente a baixas temperaturas de Curie, na medida que mais e mais interações ferromagnéticas estão desaparecendo com o aumento da concentração de rutênio.

O mecanismo dominante para a diminuição acentuada na temperatura de Curie, aparentemente deve-se ao decréscimo no parâmetro  $c$  da rede cristalina. Na Tabela 4.6 pode-se observar que ligas ricas em cobalto têm maior volume na célula e temperatura de Curie mais elevada.

Quando substitui-se boro por carbono é esperado que a anisotropia magnetocristalina dos íons do neodímio sejam afetados, porque estes elementos localizam-se mais próximos dos íons de Nd. No composto  $Nd_2Fe_{14}C$  os momentos magnéticos do neodímio são paralelos aos momentos do ferro a 300 K, e a direção de fácil magnetização é na direção do eixo  $c$ . O momento magnético médio dos átomos de neodímio é  $2,95 \mu_B$  e para os átomos de ferro é  $2,44 \mu_B$  a 300 K. A temperatura de transição magnética do composto TR-MT é determinada principalmente pela interação de troca direta dos íons magnéticos 3d. Os estados magnéticos dos íons de neodímio dependem do campo elétrico cristalino, que é essencialmente criada pelas cargas positivas na vizinhança dos íons de neodímio, e interações magnéticas 3d-4f, que resulta em uma grande anisotropia 4f. O decréscimo na anisotropia magnética pode, portanto, ser atribuído a um efeito combinado do decréscimo das interações 3d-3d e 3d-4f. A origem da alta estabilidade dos boretos terras raras é a hibridização 3d-p. Ao diminuir a temperatura de Curie também deve diminuir o campo anisotrópico. A partir dos resultados acima pode-se concluir que, em comparação com os boretos de cobalto, a adição de carbono é prejudicial para a coercividade. Valores menores da temperatura de Curie são observados. Quando o rutênio substitui o cobalto decresce a remanência e coercividade nestes compostos. No entanto, para pequenas concentrações de rutênio a temperatura de Curie é notavelmente superior daquelas encontradas em boretos baseados em cobalto e em carbeto à base de ferro. A adição combinada de boro e carbono leva a uma maior estabilidade de formação da fase tetragonal.

Os resultados deste trabalho resultaram em 04 artigos publicados[3, 35, 36, 37]

# Capítulo 5

## Conclusão

Os resultados deste estudo levaram às conclusões apresentadas à seguir.

Nas ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  (boretos), com a substituição de Fe por Ru, foi observado que:

- a fase tetragonal  $\phi$  (2:14:1) (grupo de espaço  $P4_2/mmm$ ) é estabilizada até  $x = 11$ ;

- o volume da célula unitária da fase  $\phi$  diminui com a substituição de Fe por Ru, sendo que o encolhimento da rede é maior na direção  $c$  do que na direção  $a$ ;

- o decréscimo da área espectral dos sextetos nos espectros Mössbauer, registrados na temperatura ambiente, correspondente à contribuição dos sítios  $k_1$  e  $k_2$  da célula unitária tetragonal da fase  $\phi$ , indica que os átomos Ru entram preferencialmente nestes sítios, enquanto que os átomos Fe preferem os sítios  $j$ . Isto favore a anisotropia magnetocristalina, ao aumentar o campo de anisotropia;

- o comportamento do campo magnético hiperfino indica que as interações nessas ligas são de longo alcance;

- a formação de acoplamentos antiferromagnéticos entre Fe-Ru é deduzida do comportamento da temperatura de Curie e do aumento do desvio isomérico, como resultado do aumento da polarização de caroço, resultante de um fortalecimento da interação com a banda de condução;

- o campo coercivo cresce com o aumento da concentração de Ru ( $x = 6$  para  $x = 11$ ), enquanto que a remanência e a magnetização de saturação decrescem.

Para as ligas  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$  (boretos), a análise dos resultados mostra que, com a substituição de Co por Ru:

- a substituição não é prejudicial à formação da fase  $\phi$  nas ligas ricas em Co até cerca de  $x = 27$ ;

- o volume da célula unitária inicialmente diminui com a substituição de Co por Ru, e depois cresce, com o aumento da concentração de Ru para  $x > 10$ ;

- a coercividade aumenta e atinge um valor máximo na composição onde a magnetização de saturação tem o seu menor valor;

- a temperatura de Curie, assim como o momento magnético médio, diminuem com o aumento da concentração de Ru;

- o decréscimo acentuado da magnetização de saturação e o comportamento da temperatura de Curie indicam a formação de acoplamentos antiferromagnéticos entre Co-Ru;

- comparativamente com os boretos de ferro, o volume da célula unitária da fase  $\phi$  é bem diferente nos boretos de cobalto. Além disso, a coercividade desses aumenta significativamente, ao passo que nos boretos de ferro esta diminui. E ainda, o limite de solubilidade de Ru é maior nos boretos de cobalto. O decréscimo da magnetização total com o aumento de temperatura é maior nesses últimos.

No sistema  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{76-x}\text{Ru}_x\text{C}_7\text{B}$  (boro-carbeto), com a substituição de Co por Ru, foi observado que:

- a adição de 1 % at. de B favorece a formação da fase  $\phi$  nos carbeto de cobalto até cerca de  $x = 27$ ;

- com o aumento da concentração de Ru é observado uma expansão no plano basal da rede, e uma contração ao longo da direção  $c$  da célula unitária tetragonal;

- a temperatura de Curie diminui enquanto a magnetização de saturação tem uma queda acentuada, com o aumento da concentração de Ru;

- o mais alto valor de  $T_C$  foi observado para a liga com maior parâmetro de rede  $c$ , apesar de seu parâmetro  $a$  ser o menor;

- em comparação com os boretos de cobalto, uma diminuição na coercividade e remanência é observada, e a contração da rede no plano basal é menor. A formação de grãos menores é responsável pela redução da coercividade.

No sistema  $\text{Nd}_{16}\text{Co}_{72-x}\text{Ru}_x\text{C}_{11}\text{B}$  (boro-carbeto), observa-se que:

- os resultados de difração de raios-X confirmam que todas as ligas preparadas possuem a fase magnética tetragonal  $\phi$ ;

- a adição combinada de B e C é favorável à formação e estabilização da fase tetragonal nestes compostos até  $x = 11$ ;

- em baixas concentrações de Ru a temperatura de Curie é muito mais alta (quase o dobro) do que nos boretos e boro-carbetos (com menor teor de C) de Co correspondentes, à despeito do maior volume da célula;

- a diminuição da magnetização e da temperatura de Curie indicam a existência de uma correlação antiferromagnética de spins, com o aumento da concentração de Ru.

A complexidade desses sistemas permite vislumbrar um amplo horizonte de investigação, onde ainda muito pode ser estudado, em campos praticamente inexplorados, como por exemplo, os carbetos e boro-carbetos de cobalto. A microestrutura metalúrgica é um campo de estudos também ainda pouco explorado, e que tem papel fundamental no desenvolvimento e compreensão dos mecanismos responsáveis pela coercividade. Uma investigação minuciosa da microestrutura nas regiões de contorno de grão é decisiva numa descrição do comportamento da coercividade e da anisotropia magnetocristalina e representa ainda um campo fértil de estudos.

# Bibliografia

- [1] Sagawa M., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S. and Matsuura Y., *J. Appl. Phys.* **26**, 785 (1987).
- [2] Coey J.M.D., Sun H., *J. Magn. Magn. Mater.* **87**, L251 (1990).
- [3] Valcanover J.A., Paduani C., Ardisson J.D., Samudio Pérez C.A., Yoshida M.I., *Acta Materialia*. **53**, 2815 (2005).
- [4] Matsuura Y., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S. and Sagawa M., *Appl. Phys. Lett.* **46**, 308 (1985).
- [5] Cullity B.D., *Introduction To Magnetic Materials*, Addison-Wesley (1972).
- [6] Coey J.M.D., *Rare-earth Iron Permanent Magnets*, Clarendon Press (1996).
- [7] Sternat K.J., Hoffer G., *J. Appl. Phys.* **38**, 1001 (1967).
- [8] Buschow K.H.J., Naastepad, P.A., Westendorf, F.F., *J. Appl. Phys.* **40**, 4029 (1969).
- [9] De Mooij D.B. and Buschow K.H.J., *J. Less-Common Metals*. **136**, 207 (1988).
- [10] Bolzoni F., Leccaube F., Pareti L. and Sanchez J.L., *J. Phys.* **46**, C6-305 (1985).
- [11] Abache C. and Oestereicher H., *J. Appl.Phys.* **57**, 4112 (1985).
- [12] Liu N.C. and Stadelmaier H.H , *Mat. Let.* **4**, 377 (1986).

- [13] Ku H.C. and Yen L.S., *J. Less-Common Metals*. **43**, 127 (1987).
- [14] Grössinger R., Krewenka R., Sun X.K., Eibler R., Kirchmayr H.R. and Buschow K.H.J., *J. Less-Common Metals*. **124**, 165 (1986).
- [15] Coey J.M.D., Yaouanc A., Fruchart D. and Heritier P.L., *J. Less-Common Metals*. **131**, 419 (1987).
- [16] Buschow K.H.J., Mooij D.B., Sinnema S., Radwanski R.J. and Franse J.M., *J. Magn. Magn. Mater.* **51**, 211 (1985).
- [17] Li H.C., Gavigan J.P., Cadogan J.M., Givord D. and Coey J.M.D., *J. Magn. Magn. Mater.* **72**, L241 (1988).
- [18] Bolzoni F.L., Moze O., Pareti L. and Solzi M., *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 373 (1987).
- [19] Gary J. Long, Pringle O. A., Grandjean F., Buschow K.H.J., *J. Appl. Phys.* **10**, 72 (1992).
- [20] Buschow K.H.J., van Noort H.M. and de Mooij D.B., *J. Less-Common Met.* **109**, 79 (1985).
- [21] Matsuura Y., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S. and Sagawa M., *Appl. Phys. Lett.* **46**, 308 (1985).
- [22] Meeran R., Kamal R., *J. Less-Common Metals*. **128**, 343 (1987)
- [23] Nagata H., Hirosawa S., Sagawa M., Ishikawa A., Endo S., *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 334 (1987).
- [24] Kittel C., *Rev. Mod. Phys.* **21**, 541 (1949).
- [25] Kittel C., *Introdução à Física do Estado Sólido*, 5ª Edição. Rio de Janeiro-RJ: Guanabara Dois (1978).
- [26] Rezende M., *A Física de Materiais de Dispositivos Eletrônicos*, Recife-PE: Ed. Universitária da UFPE (1996).
- [27] Durin G., Zapperi S., *Cond. Mat.* **04**, 04512 (2004)
- [28] Chikazumi S., *Physics of Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, (1997)

- [29] Gütlich P., Link R., Traüwein A., *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2nd ed.(1978).
- [30] Dickson, D.P.E. *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1st ed. (1986).
- [31] Gibb, T.C., *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. London, New York, Chapman and Hall, 2nd ed. (1976).
- [32] Néel L. *Ann. Physique*. **3**, 137 (1948).
- [33] Chang W.C, Wu S.H, Ma B.M. *et al.*J. Magn. Magn. Mater. **20**, 295 (2006).
- [34] Herbst J.F, Yelon W.B., *J. Appl. Phys.* **60**, 4224 (1986).
- [35] Paduani C., Valcanover J.A., Ardisson J.D., and Yoshida M.I., *Phys. Stat. Sol.* **243**, 1347 (2006).
- [36] Paduani C.,Valcanover J.A., Ardisson J.D., and Yoshida M.I, *Brazilian Journal of Physics* **38**, 259 (2008).
- [37] Paduani C.,Valcanover J.A., Ardisson J.D., and Yoshida M.I, *Brazilian Journal of Physics* **37**, 1111 (2007).
- [38] Gibb, T.C., *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, New York, Chapman and Hall, 2nd ed. (1976).
- [39] Bland J., *Ph.D. Thesis: A Mössbauer Spectroscopy and Magnetometry Study of Magnetic Multilayers and Oxides*, University of Liverpool, Phys. Dept., Dec. (2002).
- [40] Dedavid B.A., *Microscopia eletrônica de varredura*, Porto Alegre: EDIPUCRS (2007).
- [41] Sampaio L.C., Garcia F., Cernicchiaro G.R.C. e Takeuchi A.Y., *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22**, 406 (2005).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)