

ENDURECIMENTOS MAGNÉTICO E MECÂNICO DE LIGAS À BASE DE Fe-Mo-C

Rosemary de Macedo Mendes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS.

Aprovado por:

Prof. Joel Regueira Teodósio, DSc.

Prof. Julio Maria Neto, DSc.

Prof. Sergio Souto Maior Tavares, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2002

MENDES, ROSEMARY DE MACEDO

Endurecimentos Magnético e Mecânico de Ligas
á Base de Fe-Mo-C [Rio de Janeiro] 2002

VII, 57p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2002)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
COPPE

1. Materiais Magnéticos

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Joel Teodósio pelo apoio, compreensão e incentivo para realização desta tese.

À Adolfo Braid pelas diversas contribuições para realização deste trabalho.

Ao Prof. Julio Maria Neto pela realização das medidas magnéticas.

Aos Profs. Hamilton Abreu e Sérgio Tavares pelos tratamentos térmicos.

Ao amigo Vanoni pelo Raio-X.

Aos Profs. Elisa e Dalber pela realização das medidas e análises por Espectroscopia Mössbauer.

À Prof. Rosana J. Martins pelas medidas de densidade.

Aos meus colegas por todo o incentivo.

Aos funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo apoio técnico.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ENDURECIMENTOS MAGNÉTICO E MECÂNICO DE LIGAS À BASE DE Fe-Mo-C

Rosemary de Macedo Mendes

Setembro / 2002

Orientador: Joel Regueira Teodósio

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esta tese analisou as propriedades magnética e de dureza mecânica de ligas à base de Fe-Mo-C e Fe-Mo-Ni-C. As ligas foram solubilizadas, laminadas a quente, novamente solubilizadas e temperadas. Em seguida foram tratadas termicamente, para o envelhecimento magnético e mecânico.

Foi analisada a influência de precipitações durante os tratamentos térmicos, nas propriedades. Verificou-se que precipitações de carbonetos metálicos e da fase Fe_2Mo aumentam a força coercitiva e a dureza mecânica. E que o Ni acelera a cinética de precipitação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

MAGNETIC AND MECHANICAL HARDENING OF Fe-Mo-C BASED ALLOYS

Rosemary de Macedo Mendes

September/2002

Advisor: Joel Regueira Teodósio

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This thesis analysed the magnetic and the mechanical hardness properties of the Fe-Mo-C and the Fe-Mo-Ni-C alloys. The alloys were annealed, hot rolled, annealed again and quenched in water. They were then submitted to the magnetic and mechanical aging thermal treatment.

The influence of precipitation during the thermal treatments on properties was analysed. As a result the precipitation of metallic carbides and Fe_2Mo phase, increases the coercive force and mechanical hardness. And the Ni accelerates the kinetics of precipitation.

ÍNDICE

Capítulo I: Propriedades magnéticas	1
I.1 – Introdução	1
I.2 – Propriedades Magnéticas	2
I.2.1 - Aspectos Gerais	2
I.2.2 - Domínios magnéticos	2
I.2.3 – Curva de histerese magnética	4
I.2.4 – Materiais magnéticos	6
I.2.4.1 – Magneto macio	6
I.2.4.2 – Magneto duro	6
I.2.5 – Influência do tamanho do precipitado	7
Capítulo II: Revisão bibliográfica	8
II.1 – Solubilização e envelhecimento das ligas Fe-Mo-Ni-C	8
II.2 – Influência da deformação prévia	8
II.3 – Tempo e temperatura de envelhecimento	9
II.4 – Decomposição de fases e formação de precipitados	11
II.5 – Ligas a base de Fe-Mo-Ni-C	12
II.6 – Influência do precipitado nas propriedades magnéticas	16
II.7 – Influência do Ni nas propriedades magnéticas	17
II.8 – Ligas a base de Fe-Mo-C	18
Capítulo III: Materiais e métodos	21
III.1- Materiais	21
III.2 – Métodos	22
III.2.1 – Difração de Raio-X	22
III.2.2 – Magnetômetro de Amostra Vibrante	23
III.2.2.1 – Densidade do material	26
III.2.3 – Dureza Vickers	26
III.2.4 – Espectroscopia Mössbauer	26
Capítulo IV: Resultados e discussões	29

IV.1 – Introdução	29
IV.2 – Propriedades magnéticas das ligas	30
IV.2.1 – Coercividade	31
IV.2.2 – Indução de saturação	33
IV.3 – Propriedade mecânica das ligas	35
IV.3.1 – Dureza Vickers	35
IV.4 – Investigação das fases presentes	38
IV.4.1 – Por difratometria de Raio-X	38
IV.4.2 – Por espectroscopia Mössbauer	43
Capítulo V: Conclusões	52
Referências bibliográficas	53
Apêndice I	55

CAPÍTULO I

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

I.1- INTRODUÇÃO

Os materiais ferromagnéticos são vastamente empregados no cotidiano moderno. Eles são utilizados em eletrodomésticos, telefones, computadores e outros. Também estão presentes na geração e distribuição de energia, como também na conversão de energia elétrica em mecânica.

O conhecimento dos materiais ferromagnéticos e de suas propriedades tem permitido a confecção de equipamentos, sistemas e dispositivos mais compactos e eficientes.

Na natureza há apenas quatro elementos ferromagnéticos: o ferro, o cobalto, o níquel e o gadolínio. Existem ligas formadas a partir desses elementos e também do manganês, do cromo e de outros que são também materiais ferromagnéticos.

Portanto as ligas ferromagnéticas têm sido aprimoradas visando melhorar suas propriedades magnéticas, mecânicas e metalúrgicas e, ao mesmo tempo, baixar o custo de produção resultando em significativo avanço tecnológico. A melhoria das propriedades mecânicas, como ductilidade pôr exemplo, visa facilitar a conformação de peças.

Ligas a base de Fe-Co se tornaram muito caras nos anos 70 devido ao elevado preço do cobalto, que não é abundante na natureza. Ligas Fe-Mo-Ni foram propostas como potenciais substitutas das ligas a base de cobalto, já que era possível com essas novas ligas obter propriedades magnéticas semelhantes a algumas ligas da família Fe-Co. Além disto, as ligas à base de Fe-Mo-Ni se mostraram dúteis quando deformadas a quente e a frio. No presente a vantagem relativa ao custo não é um grande atrativo devido à redução do preço do cobalto. Nesse sentido estudos com outros materiais cuja relação custo/benefício seja atraente tem sido desenvolvido. A adição de carbono foi introduzida nas ligas Fe-Mo-Ni como proposta para baixar ainda mais os custos de produção, visto que essas ligas não necessitam mais de tratamento térmico para atingir as propriedades ideais, e com tratamento de envelhecimento magnético as propriedades magnéticas são elevadas consideravelmente. Também a adição de carbono permite o uso de aço comercial ao invés de ferro eletrolítico e grafita na produção dessas ligas.

I.2- PROPRIEDADES MAGNETICAS

I.2.1- ASPÉCTOS GERAIS

A origem do magnetismo está no momento magnético dos íons causado por elétrons desemparelhados, e na interação eletrônica entre íons (ou átomos), chamada de interação de troca ou super troca. No ferromagnetismo a ordem magnética é uma ordem de longo alcance. Competindo com esta interação há a agitação térmica, fazendo com que os materiais magnéticos tenham uma temperatura de transição (temperatura de Curie), abaixo da qual predomina a ordem magnética de longo alcance. Acima da temperatura de Curie a ordem é destruída e o material se torna paramagnético.

No ferro esta temperatura é de 768°C , isto é acima desta temperatura tem momentos localizados, mas não tem ordem de longo alcance

I.2.2- DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

Em geral um material ferromagnético (ferro por exemplo) não se torna magnético espontaneamente, mas somente na presença de um campo magnético externo. Pierre Weiss sugeriu que haveriam regiões dentro do material que se neutralizariam mutuamente, as quais chamou de domínios magnéticos, e estariam distribuídas com orientação randômica para seus momentos magnéticos. .

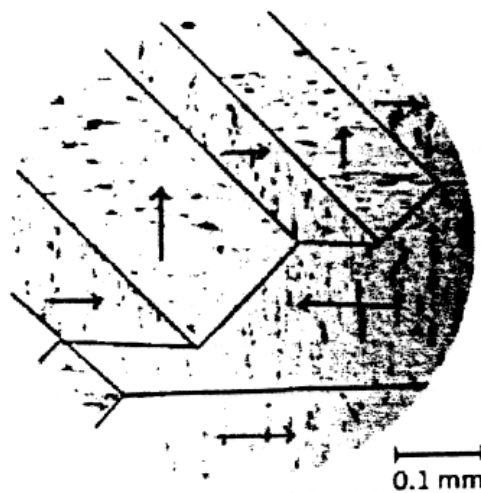


Fig.1- Estrutura de domínios no plano (001) de um cristal de Si-Fe [1].

Para que o material se torne magnético é necessário que uma força externa alinhe os vários domínios magnéticos do material.

Cada grão de um policristal é dividido em domínios magnéticos, com características de dipolos permanentes, que estão espontaneamente orientados na direção preferencial de magnetização do grão, como pode ser visto na figura 1.

Quando se aplica um campo externo, ocorre a magnetização do material que pode ser explicada através de dois processos que podem ser esquematizados na figura 2, pela movimentação das paredes de domínios um material desmagnetizado (A) é magnetizado através do aumento no volume dos domínios magnéticos (B) que possuem a mesma orientação do campo aplicado, às custas dos domínios com outras orientações; pela rotação da magnetização dos domínios na direção do campo aplicado (C).

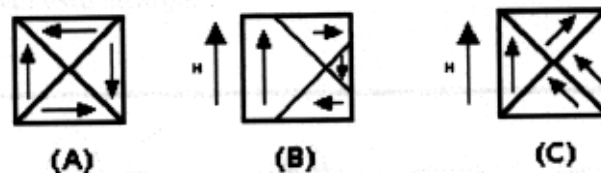


Fig.2- Magnetização de um material ferromagnético: (A) Magnetização líquida nula; (B) Magnetização líquida diferente de zero devido a movimentação das paredes de domínio e (C) Magnetização líquida diferente de zero devido a rotação de domínios [2].

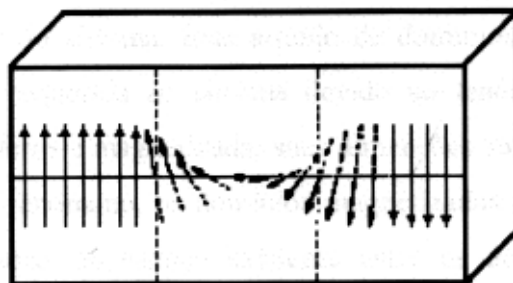


Fig.3- Região de transição entre dois domínios (parede de domínio) de um material Ferromagnético [3].

Entre dois domínios magnéticos há uma região de transição de aproximadamente 100 átomos, onde os momentos atômicos mudam de direção. Esta região é chamada de parede de domínio como pode ser visto na figura 3.

I.2.3- CURVA DE HISTERESE MAGNÉTICA

Na maioria dos materiais a magnetização depende da direção cristalográfica. Este fenômeno é conhecido como anisotropia magnética, a qual é determinada por forças anisotrópicas.

Quando se aplica um campo magnético em uma direção de fácil magnetização, o campo necessário para que os domínios nesta direção cresçam até que se obtenha apenas um domínio é menor do que o campo requerido em outra direção para que as forças anisotrópicas internas sejam vencidas.

A figura 4 mostra três regiões da curva de magnetização, onde a região (a) é determinada pela reversibilidade dos movimentos das paredes de domínios geradas por um pequeno campo magnético. Mas quando nesse campo aumenta, região (b), as paredes de domínio ao se deslocarem aderem-se aos defeitos do material, tais como: contornos, discordâncias, precipitados e outros. Com um contínuo aumento do campo aplicado, a parede se solta e continua a se deslocar, causando uma curva de magnetização intermitente. Já na região (c), todas as paredes de domínio foram removidas, mas possuem grãos cuja direção de magnetização não está paralela ao campo aplicado. Então, haverá uma rotação para que os domínios se tornem paralelos. Para isso é necessário um campo elevado para vencer a anisotropia do material.

A curva de histerese magnética pode ser vista na figura 5, onde a seqüência se dá começando-se por um material desmagnetizado (1) e que, com o aumento do campo aplicado, a curva se move para cima até o ponto (5), conhecido como indução de saturação B_s , que corresponde à magnetização de saturação, onde só H contribui para o aumento de B . Isto porque apesar de B e H não possuírem limites de crescimento, ocorre uma saturação da magnetização, a partir da qual há um esgotamento do material em permitir a concentração de linhas de fluxo. Ao se reduzir o campo a curva decai até o ponto 7, onde o campo aplicado é zero, mas o valor da indução magnética (B) é diferente de zero. Este ponto é chamado de densidade de fluxo remanente ou residual ($B=B_r$), que é a magnetização retida pelo material. Invertendo-se o campo aplicado, o

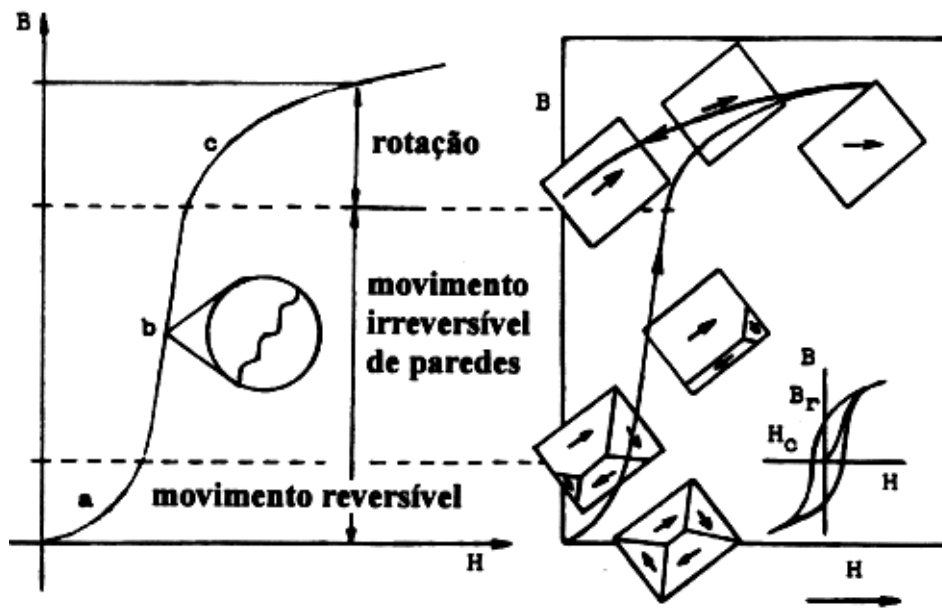


Fig.4- Curva de magnetização – crescimento e rotação dos domínios [4].

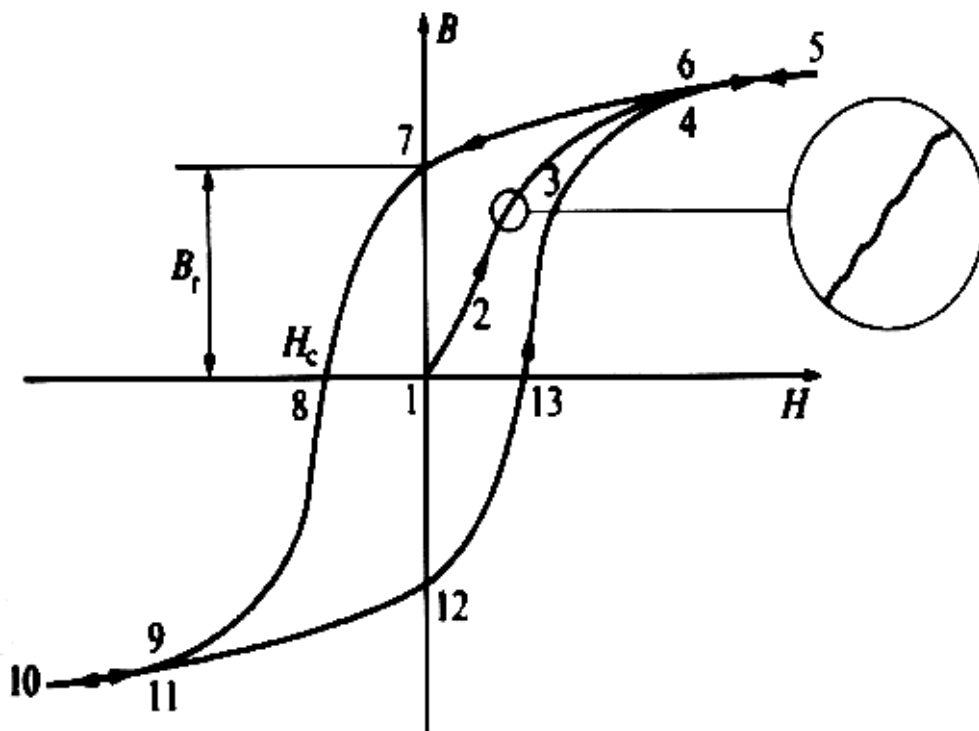


Fig.5- Curva de histerese magnética de um material ferromagnético [5].

decaimento continua até o ponto 10, onde se reverte novamente o campo e a curva começam a crescer até retornar ao ponto 5. O ponto 8 é chamado de coercividade ou força coercitiva (H_c) do material, que é o valor de campo reverso necessário para se anular a indução residual (B_r). A força coercitiva obtida num ciclo de histerese $B \times H$ e de um ciclo $M \times H$ possuem valores diferentes.

I.2.4- MATERIAIS MAGNÉTICOS

Os materiais ferromagnéticos podem ser classificados em macios e duros ou permanentes.

I.2.4.1- MAGNETO MACIO

Neste tipo de magneto as paredes de domínio retornam à posição original facilmente, após a retirada do campo magnético aplicado, fazendo com que haja uma desordem na orientação magnética como a anterior à aplicação do campo, isto resulta em baixos valores de magnetização remanentes.

Para se conseguir uma alta indução de saturação (B_s) é necessário um campo pequeno. Portanto, haverá uma baixa perda por histerese. A força coercitiva também é pequena.

I.2.4.2- MAGNETO DURO

Para esse tipo de magnetização a magnetização remanente é alta e a susceptibilidade magnética é baixa, o que implica em campos altos para se conseguir a saturação magnética.

Estes materiais possuem alta indução residual e uma alta coercitividade que produzem uma alta densidade de fluxo. A grandeza $BH_{m\acute{a}x}$ é também usada para caracterização destes materiais, pois é a energia máxima que se pode extrair do magneto. Isso significa que, quanto maior o produto energético máximo, maior a qualidade do magneto.

Para se aumentar a força coercitiva, conhecida como endurecimento magnético, pode-se por exemplo adicionar elementos de liga de forma a aumentar os precipitados finos que aumentam a anisotropia no material. O endurecimento magnético ocorre

conjuntamente ao decréscimo da susceptibilidade χ e da permeabilidade μ do material [4], que não são constantes, e sim função de H.

I.2.5- INFLUÊNCIA DO TAMANHO DO PRECIPITADO

O endurecimento magnético através de precipitados na matriz possui um paralelo com o endurecimento mecânico[4].

Precipitados finos de dezenas de Å, aumentam a dureza mecânica de ligas metálicas, devido ao ancoramento do movimento de discordâncias. Caso se submeta este material a um tratamento térmico, pode haver um coalescimento fazendo com que o precipitados cresçam, diminuindo a dureza mecânica.

Já para o endurecimento magnético de materiais ferromagnéticos, existe uma faixa de tamanho em que a força coercitiva aumenta com a diminuição do tamanho do precipitado. Para o ferro o tamanho máximo para um melhor valor da força coercitiva é de 100Å [6], já para os Alnicos o diâmetro é de 200 Å para precipitados em forma de bastões.

Se o tamanho da partícula diminuir demasiadamente, a força coercitiva volta a decrescer, devido à ocorrência de um fenômeno chamado superparamagnetismo. O superparamagnetismo ocorre quando as partículas se tornam tão pequenas que a direção de fácil magnetização do material torna-se instável devido à agitação térmica. No ferro isso ocorre na faixa de 30-40 Å de diâmetro de partículas, [7].

Isto porque quando a partícula diminui de tal forma, que é energeticamente desfavorável à existência de paredes de domínio, então existirá um único domínio na partícula e a magnetização do material ocorrerá exclusivamente pelo mecanismo de rotação de domínios. Esta teoria, apesar de se aplicar com sucesso para os Alnicos, não se aplica aos magnetos de cobalto-terras raras preparados por técnica de metalurgia do pó,[6]. Para essa classe de materiais, existem evidências que indicam que a força coercitiva é determinada pela nucleação e crescimento dos domínios reversos e pelo ancoramento das paredes de domínios.

O objetivo da presente tese é verificar a existência de precipitações durante o envelhecimento magnético e o envelhecimento mecânico, de ligas Fe-Mo-C e Fe-Mo-Ni-C. Ao mesmo tempo, será verificado a influência do níquel na cinética de precipitação, a qual provoca o endurecimento magnético e mecânico.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRAFICA DE LIGAS Fe-Mo-Ni-C

II.1- SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO DAS LIGAS Fe-Mo-Ni-C.

De acordo com TIEFEL *et al.* [8] a melhor temperatura de solubilização para ligas Fe-20Mo-5Ni está pouco acima de 1200°C, e quando solubilizada e temperada se torna muito dútil mecanicamente. Para uma solubilização a 1200°C por três minutos e tempera em água é possível uma laminação a frio com redução de área de 95%, sem necessidade de solubilização intermediária. Já as ligas Fe-20Mo quando processadas da mesma forma apresentam trincas. Portanto o níquel, segundo a literatura [8], é responsável pela boa ductilidade da liga.

A literatura sugerem [8] que o endurecimento magnético de ambas as ligas ocorre pela formação de precipitados na matriz de ferro α durante o envelhecimento magnético, ou seja, o mecanismo de magnetização se dá por ancoramento das paredes de domínio pelos precipitados formados durante o envelhecimento magnético.

Já as ligas com adição de carbono possuem melhores propriedades magnéticas, mas são pouco dúteis. Para resolver o problema de fragilização da liga sem perder as propriedades magnéticas, ABREU [9] propôs um tratamento de solubilização a 1250°C e têmpera após a laminação a quente, isto porque há precipitados ricos em Mo na matriz Fe e no contorno de grão, os quais são responsáveis pela fragilização da liga. Com o tratamento térmico proposto [9], estes precipitados são solubilizados.

II.2-INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PRÉVIA.

Os processos de remagnetização das ligas Fe-20Mo-5Ni sem pré-deformação são diferentes dos processos de magnetização das ligas pré-deformadas, como sugeriram Magat, *et al* [10]. As sem pré-deformação à frio são remagnetizadas através do deslocamento das paredes de domínios e a força coercitiva é devido à detenção destas paredes pelas partículas não magnéticas de fase R(Fe₆₃ Mo₃₇). Já nas ligas

previamente deformadas a remagnetização é devido a rotação de conglomerados de partículas de domínios único, também conhecido como "domínio de ação mútua",[11].

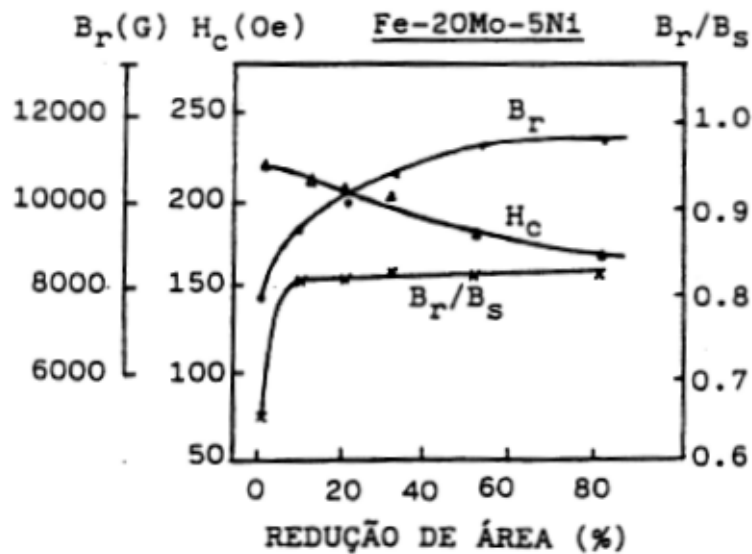


Fig.6- Influência da pré-deformação por laminação nas propriedades magnéticas da liga Fe-20Mo-5Ni com redução entre 0 e 80%, envelhecidas a 610°C [8].

A deformação plástica antes do recozimento até 80%, de acordo com Tiefel, *et. al.*[8], de ligas Fe-20Mo-5Ni, produz melhores propriedades magnéticas quando há redução de 30% de área como pode ser visto na figura 6, onde a indução residual cresce e a coercitividade diminui com o aumento da pré-deformação. Como há um aumento proporcional de de Bs em relação a Br, a razão Br/Bs é praticamente constante e igual a 0,82, e isto sugere algum grau de anisotropia magnética gerada pela deformação prévia.

Para altas deformações tanto Br quanto Hc aumentam com reduções maiores que 98%, [10].

II.3- TEMPO E TEMPERATURA DE ENVELHECIMENTO

O envelhecimento magnético da liga Fe-20Mo-5Ni [8], em função de várias temperaturas de envelhecimento, para uma liga recozida sem pré-deformação, pode ser visto na figura 7, onde o valor máximo da coercitividade (200Oe) é atingido quando o envelhecimento se dá a 610°C por 4 horas.

As curvas de H_c x tempo de envelhecimento magnético são semelhantes às curvas de endurecimento mecânico, e isto só é possível porque os mecanismos que geram a dureza mecânica também aumentam a coercitividade.

O aumento do tempo de envelhecimento, segundo [10], em uma liga de Fe-20Mo-5Ni, diminui o valor de B_r , para ligas pré-deformadas a frio, com redução acima de 99%, antes do envelhecimento magnético.

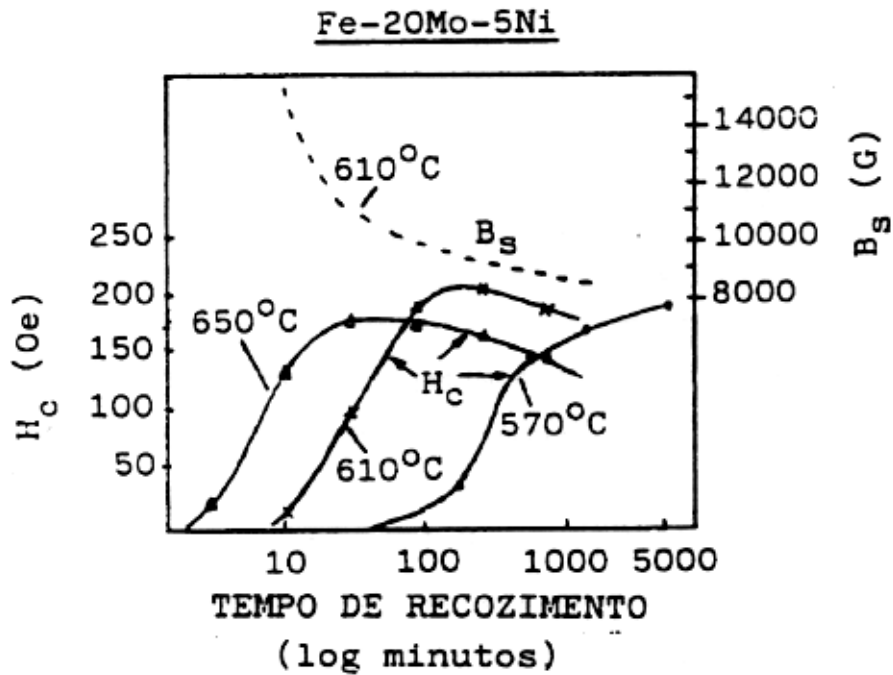


Fig.7- Envelhecimento magnético (H_c) e B_s pelo tempo, [8].

Já a diminuição da temperatura de envelhecimento de ligas Fe-20Mo-5Ni aumenta o tempo de envelhecimento necessário para se atingir um estado altamente coercitivo. Para o envelhecimento a 570°C este estado é alcançado, como se pode ver na figura 7, após 80 horas. Isto se deve ao fato de ser necessário elevar o tempo para a formação de precipitados.

II.4- DECOMPOSIÇÃO DE FASES E FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

Segundo BRAID [12] e TAVARES [4] há dois tipos de precipitados nos sistemas de ligas Fe-Mo e Fe-Mo-Ni, que são geradas por decomposição espinoidal e nucleação e crescimento. A decomposição espinoidal ocorre a baixas temperaturas gerando precipitados finos e coerentes, já a nucleação e crescimento geram zonas em forma de plaquetas.

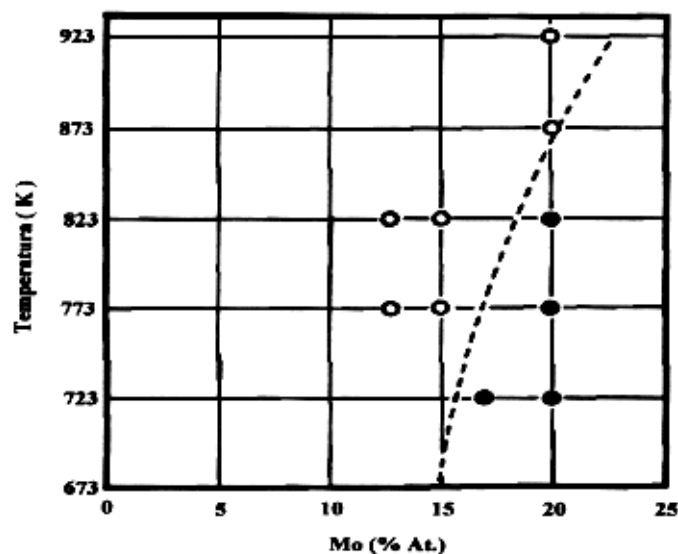


Fig.8- Linha espinoidal para ligas do sistema Fe-Mo, [13].

A liga Fe-12,7Mo (% em peso)[13] envelhecida a 550°C por 30 minutos apresenta formação de decomposição espinoidal coerente com a estrutura cristalina da matriz. Na figura 8 é visto a linha espinoidal abaixo da qual irá ocorrer a decomposição da liga. Através da figura 9 é possível ver os diferentes mecanismos de decomposição das ligas Fe-12,7Mo de um espectro de difração de Raio-X, com diferentes tempos de envelhecimento a 550°C. O 1º espectro é de uma liga solubilizada e temperada e que possui apenas um pico referente a fase α . Nos espectros seguintes, onde começa a ocorrer a decomposição espinoidal gerando zonas ricas e pobres em molibidênio, há a separação do espectro, isso leva ao aumento de amplitude da estrutura inicialmente coerente com a rede cristalina da matriz, em decorrência do aumento do tempo de

envelhecimento. Quando o comprimento de onda da estrutura modular (decomposição espinoidal) atinge 25 vezes o comprimento de uma célula unitária ocorre o rompimento. Então começa a ocorrer nucleação e crescimento na matriz da fase Laves estável λ (Fe_2Mo), e então o espectro de Raio-X apresenta dois picos distintos.

A decomposição por nucleação e crescimento ocorre tanto para temperaturas acima como abaixo da linha espinoidal, sendo que para temperaturas abaixo da linha espinoidal é necessário um aumento elevado no tempo de envelhecimento da liga,[13].

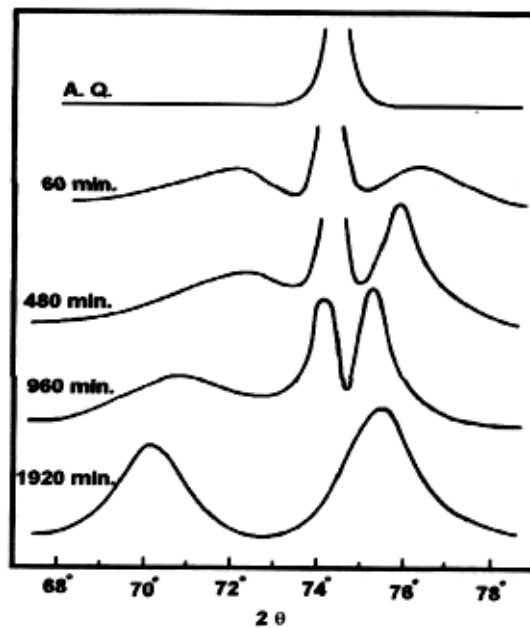


Fig.9- Difratoograma de Raio-X de ligas do sistema Fe-Mo, [13].

II.5- LIGAS A BASE DE Fe-Mo-Ni-C

S. JIN e T. TIEFEL [8] mostraram que as ligas Fe-20Mo-5Ni eram uma boa substituição para as ligas Vicaloy I (52Co-38Fe-10V), já que esta possuía propriedades magnéticas semelhantes à liga Vicaloy I.

As variações das propriedades magnéticas com as composições de Mo e Ni desta liga podem ser vistas nas figuras 10 e 11 [8], onde se pode notar que Hc e Br são variáveis com a variação de Mo e Ni. Hc aumenta com o aumento de Mo e Ni na liga, e Br diminui com esse aumento.

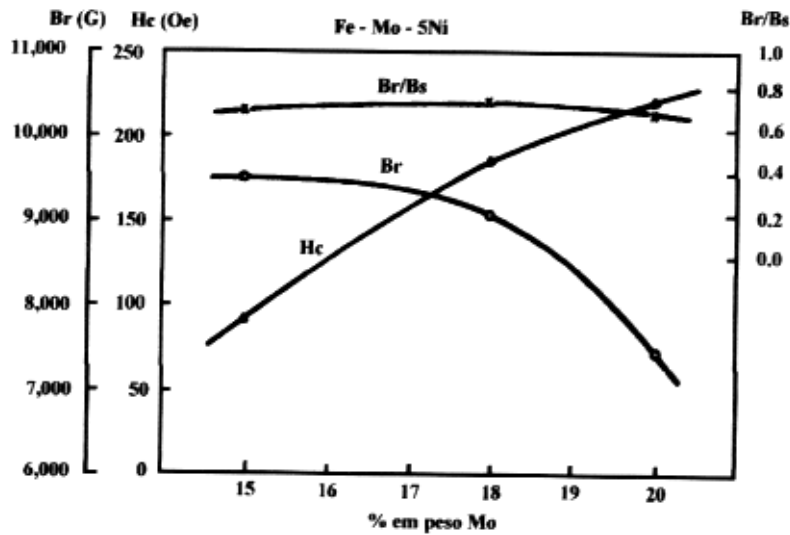


Fig.10- Variação das propriedades magnéticas com a proporção de Mo nas ligas Fe-xMo-5Ni, [8].

TEODÓSIO *et al.* [7] estudaram a adição de 0,12%C (% em peso), e verificaram que a adição provocou um aumento da força coercitiva e do produto energético máximo até próximo às propriedades do Alnico 4 (55Fe-12Al-5Co-28Ni), ou seja, $H_c = 400$ Oe e $BH_{m\acute{a}x} = 1,2$ MGOe. A desvantagem desta nova liga é que o carbono à torna frágil, quando deformada a frio.

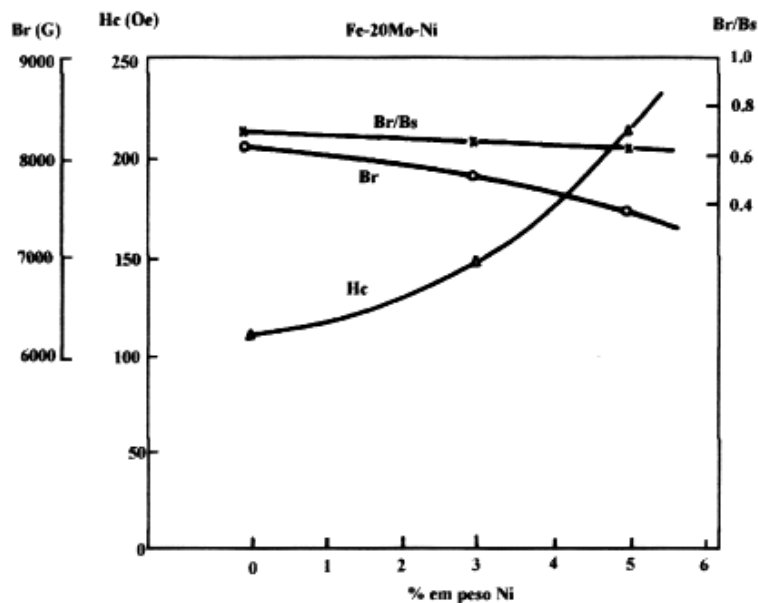


Fig.11- Variação das propriedades magnéticas com proporção de Ni nas liga Fe-20Mo-xNi, [8].

Através das figuras 12 e 13 [7] pode-se verificar a variações de Hc, Br e Bs para ligas sem e com 0,12%C, e com diferentes tempos de envelhecimento. O valor máximo de Hc obtido para ligas com carbono fora 470 e 448 Oe para envelhecimento a 610°C e 650°C respectivamente, e são superiores (mais que o dobro) dos valores obtidos para ligas sem carbono. Pode-se notar que os valores máximos de Bs e Br correspondem ao mesmo tempo de tratamento. Para ligas tratadas a 610°C o melhor resultado se dá em 240 minutos (Hc = 448Oe, Br = 8000G e Bs = 15400G). Já para ligas tratadas a 650°C obteve-se os melhores resultados com um envelhecimento de 60 minutos (Hc = 448Oe, Br = 7700G e Bs = 15400G).

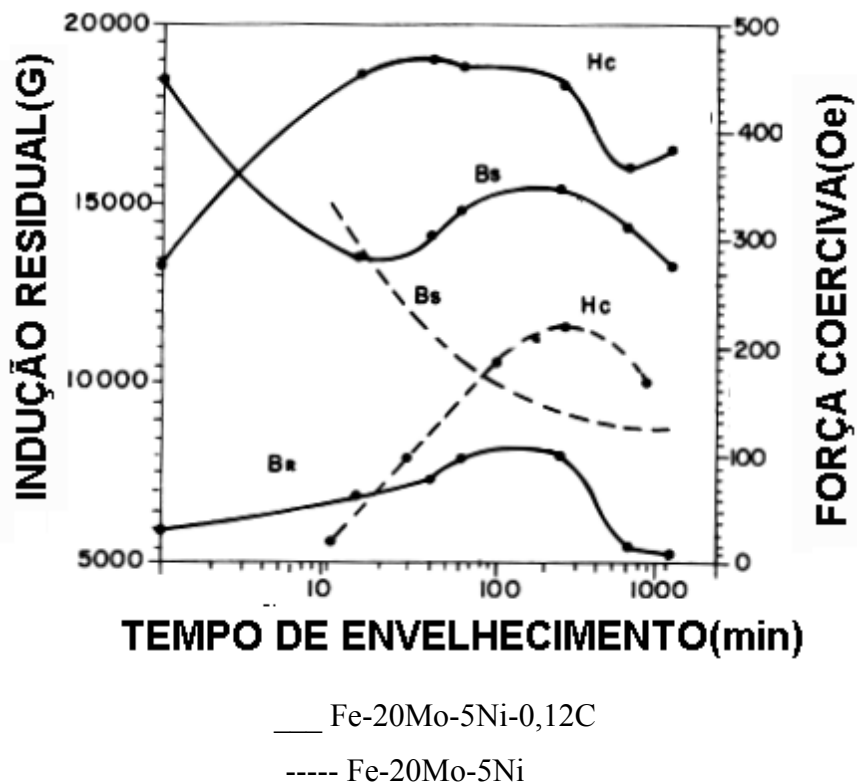


Fig.12- Variação de Hc, Br e Bs com o tempo de envelhecimento a 610°C, [7].

BRAID *et al.* [14] mostraram que a adição de 0,016% a 0,14% de carbono em peso em uma liga de Fe-20Mo-5Ni sem tratamento térmico de envelhecimento magnético, aumenta a força coercitiva para 260 Oe, cujo valor é superior ao obtido por ligas sem carbono que sofrem tratamento de envelhecimento magnético. O valor do produto energético máximo (BH_{máx}) foi semelhante ao da liga sem carbono

envelhecida magneticamente, que foi de 1,0 MGOe. As melhores propriedades magnéticas foram obtidas para ligas com 0,09%C, mas foi visto [12] que há uma faixa de teor de carbono, para ligas envelhecidas, que apresentam pouca variação dos melhores resultados, que foi na faixa de 0,038% a 0,075%C, e isto facilitaria a produção da liga.

O problema de fragilização mecânica foi superado por ABREU [9], através de tratamento termomecânico, onde a liga era solubilizada a 1250°C e simultaneamente reduzida a mais de 60%, e depois era necessário um novo aquecimento a 1220°C por 8 minutos, e então sofria uma tempera em água, evitando assim a formação de precipitados MoC no contorno de grão, que fragilizavam a liga.

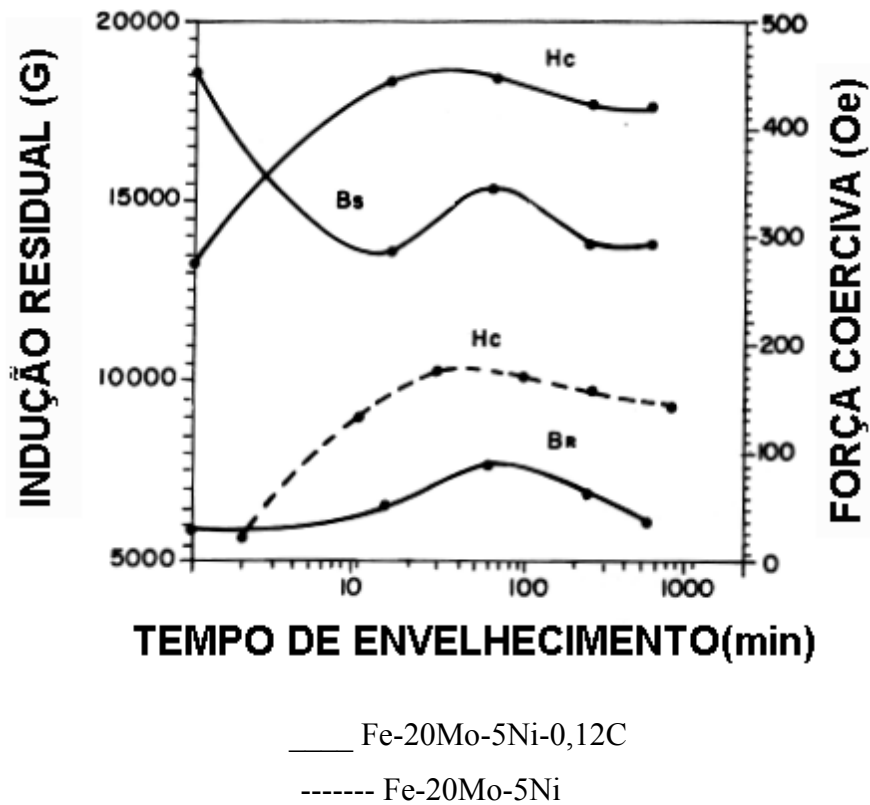


Fig.13- Variação de Hc, Br e Bs com o tempo de envelhecimento a 650°C, [7].

II.6- INFLUÊNCIA DO PRECIPITADO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Segundo MAGAT *et al.* [10], para temperaturas de recozimento menores ou iguais a 650°C, em uma liga Fe-20Mo-5Ni (% em peso), o tamanho médio do precipitados é de 100 Å, sem prévia deformação a frio. Após a deformação, o recozimento provoca o surgimento de fase precipitada em todo volume do material. Para o caso de uma pré-deformação a frio de 95%, antes do recozimento a 600°C, o tamanho do precipitado passa a ser de 200 Å.

O carbono quando adicionado a essa liga provoca a formação de outros tipos de precipitados. TAVARES *et al.* [11] estudaram o acréscimo de 0,12%C a liga e constataram a presença da fase M_6C $\{M=(Fe,Mo)_6\}$. Já TEODÓSIO *et al.* [15] estudaram a liga acrescentando 0,075%C e laminando-a a quente, e identificaram a presença das fases R ($Fe_{63}Mo$), λ Fe_2Mo e M_6C $\{M=(Fe,Mo)_6\}$. Quando a liga foi envelhecida a 610°C, por 1 e 4 horas observaram a precipitação da fase Laves Fe_2Mo , sugerindo assim que esta fase é a responsável pelo endurecimento magnético da liga. Cabe observar que não foi detectada a presença de níquel nos precipitados.

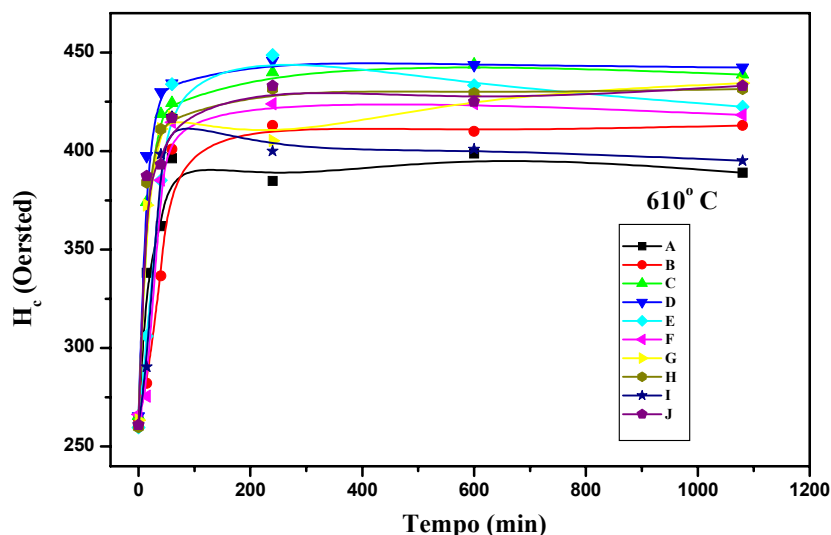


Fig.14- Variação de H_c com o tempo de envelhecimento magnético a 610°C, [12].

BRAID [12] estudou a adição de carbono nas ligas Fe-20Mo-5Ni, e o comportamento da força coercitiva pode ser visto na figura 14, onde Hc aumenta até 240 minutos de envelhecimento magnético independentemente do teor de carbono teor de carbono. TIEFEL *et al.* [8] obtiveram o valor máximo de Hc para este mesmo tempo de envelhecimento, só que para uma liga sem carbono. Mas o valor de Hc obtido por BRAID [12] foi duas vezes o valor obtido por TIEFEL *et al.* [8]. No intervalo entre 240 e 1080 minutos Hc permanece constante, indicando uma saturação de precipitados nesse intervalo.

Ambos sugeriram que o mecanismo de magnetização se dá por ancoramento das paredes de domínio, devido à formação dos precipitados durante o envelhecimento magnético.

SOUZA [16] estudou as fases de uma liga Fe-4,62Mo-5,61Ni-0,047C e encontrou as seguintes fases por difratometria de Raio-X, quando a liga foi envelhecida magneticamente a 610°C, por até 16 horas: σ FeMo, λ (Fe₂Mo), Fe₃Mo, R(Fe₆₃Mo₃₇), Fe_{0,54}Mo_{0,73}, MoC, η MoC, Mo₂C, α Mo₂C, Fe₂MoC, Fe₂₂Mo₁₂C₁₀, FeC, Fe₂C, Fe₃C, Fe₅C₂, (Fe,Ni)₂₃C₆, Ni₃Fe e Ni₃C. Onde as precipitações mais intensas foram das fases λ (Fe₂Mo), R(Fe₆₃Mo₃₇), σ FeMo e Fe₂MoC. Já os precipitados com níquel não devem ser considerados, pois o número de coincidências de intensidades relativas (Raio-X) foi muito pequeno para que se ateste a presença destas fases na liga. E a precipitação de fases e compostos de Fe e Mo foi menor nesta liga do que a observada em outras ligas com maior teor de molibidênio. Os precipitados foram os responsáveis pelo aumento da força coercitiva, pela diminuição da indução de saturação e pelo aumento da dureza mecânica, durante os tratamentos de envelhecimento. Os precipitados que ancoravam os contornos das paredes de domínios magnéticos é que inibiam o movimento de discordâncias e resultaram na elevação da força coercitiva e na dureza mecânica.

Já por espectroscopia Mössbauer, SOUZA [16], teve a confirmação da existência só da fase λ (Fe₂Mo).

II.7- INFLUÊNCIA DO Ni NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Nas ligas Fe-Mo, Fe-20Mo-5Ni e Fe-20Mo-5Ni-0,12%C ocorrem endurecimento magnético e mecânico devido à precipitação. TEODÓSIO *et al.* [15] estudaram que as ligas Fe-20Mo-5Ni-0,075%C solubilizadas a 1230°C e envelhecidas a

610°C apresentavam uma diminuição da susceptibilidade magnética com o aumento do endurecimento magnético, e este comportamento é muito comum em processos de endurecimento magnético.

TEODÓSIO *et al.* [15] verificaram também a presença das fases R ($\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$), $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ e M_6C $\{\text{M}=(\text{Fe},\text{Mo})_6\}$ e sugeriram que os precipitados da fase Laves pode ser os responsáveis pelos endurecimentos mecânico e magnético,[15].

De acordo com MAGAT [10], no intervalo de recozimento de 1100°C a 1000°C há precipitação da fase estável μ (Fe_7Mo_6), mas quando essa temperatura é reduzida para 900°C a 700°C surge inicialmente a fase R e com o aumento do tempo de envelhecimento magnético a fase μ também aparece. Essas fases também são encontradas nos diagramas Fe-Mo, o que leva a crer que a adição de Ni não altera significativamente o diagrama de fases Fe-Mo. Apesar disto há estudo que sugere que adição do Ni altera o diagrama de fases, por expandir a região da fase γ (austenítica) [8].

II.8- LIGAS A BASE DE Fe-Mo-C

De acordo com AARONSON *et al.*[17] a curva TTT do início de uma transformação isotérmica a baixa temperatura, no intervalo de 550°C a 650°C, de uma liga Fe-Mo-C com variações na concentração de carbono e molibidênio, pode ser vista na figura15, onde a temperatura do "cotovelo" diminui e o tempo do começo da transformação para esta temperatura eleva-se, com o aumento nas concentrações de carbono e molibidênio. Foi observada a existência de carbonetos [17].

As curvas TTT, figura 15, são referências para o tratamento térmico que foram realizados no presente trabalho. Através da figura 16 pode-se observar a cinética de precipitação, [17] onde se pode ver o volume de fração transformada em função do tempo de uma liga Fe-2,94Mo-0,26C a 725°C, figura 16 (B), foi de 90% em torno de 1 hora, enquanto que a 600°C a reação leva 4 dias para que ocorra 25% da transformação ou aproximadamente 7 dias para que ocorra 55% da transformação. Já com o aumento de molibidênio, figura 16 (A), [17], a liga Fe-3,19Mo-0,25C necessitou de quase 6 dias, a 600°C para atingir 100% da transformação.

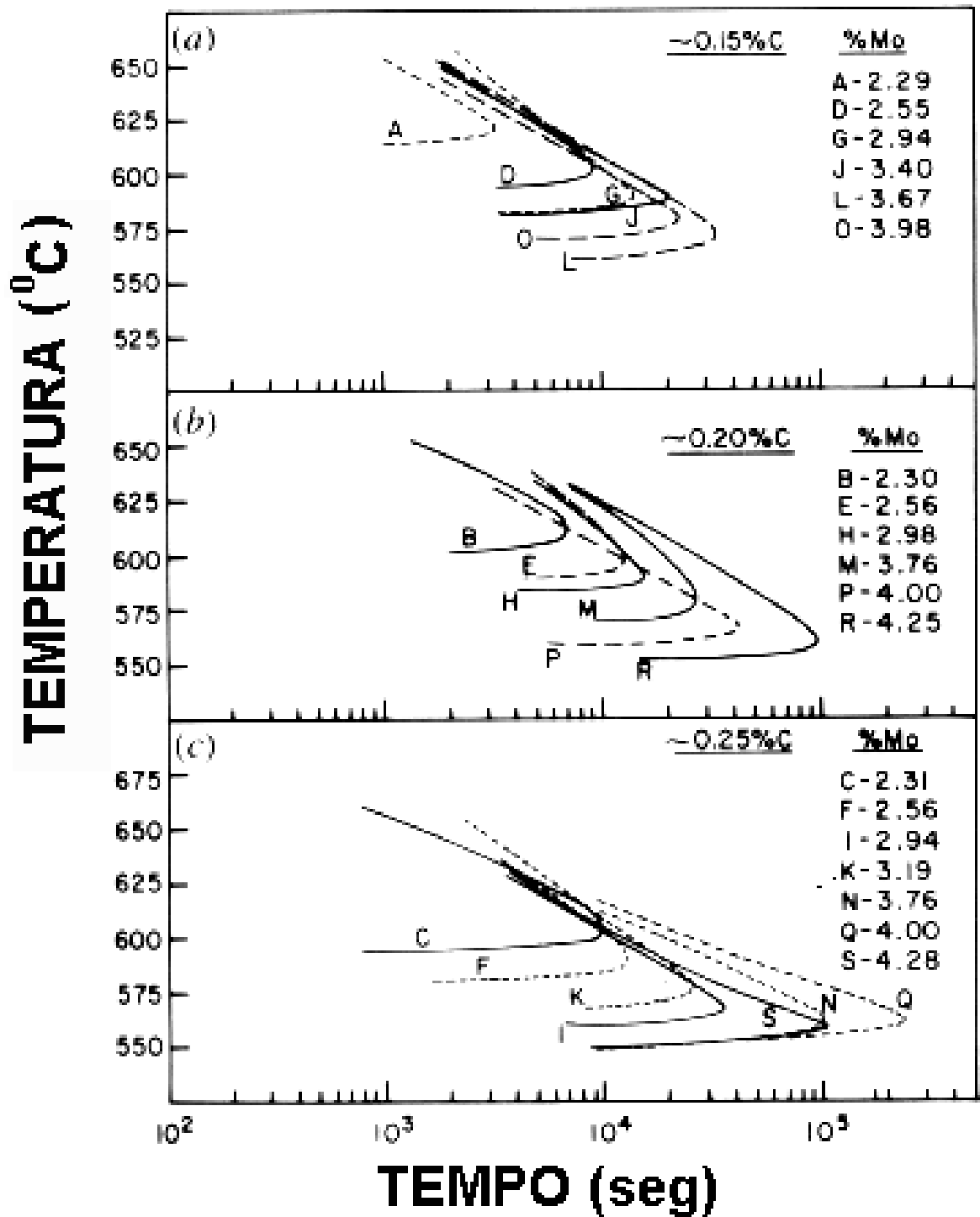


Fig.15- Curva TTT de ligas de Fe-xMo-yC, [17].

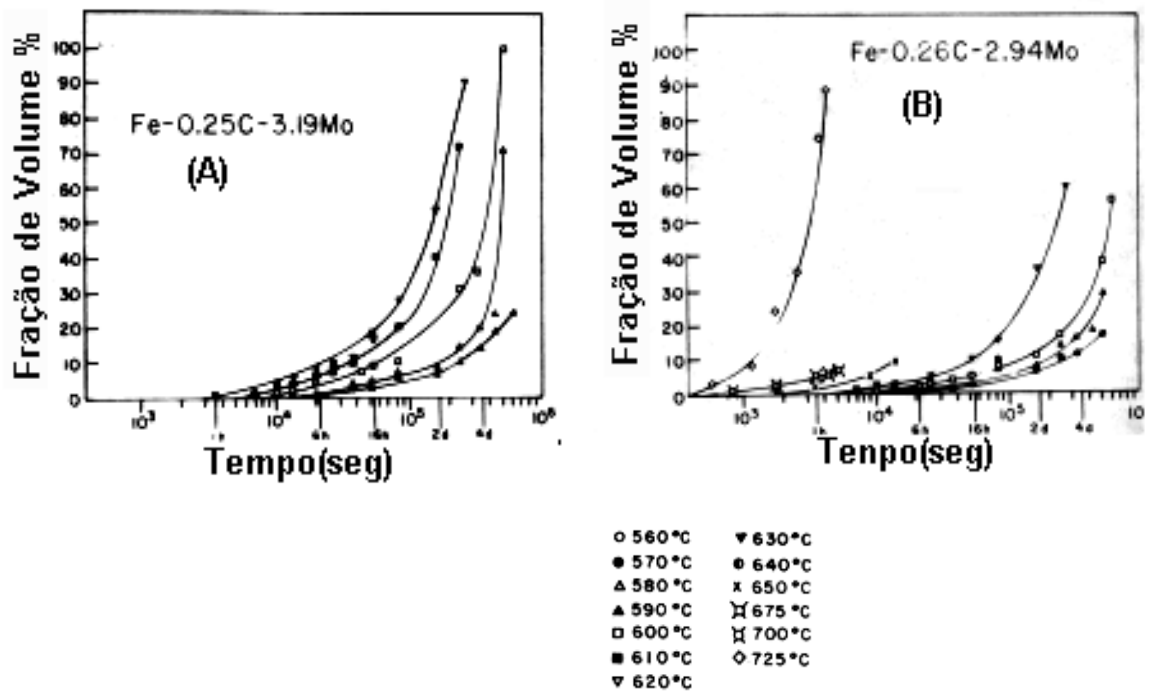


Fig.16- Volume de fração transformada pelo tempo da reação isotérmica, [17].

Para um mesmo valor de molibidênio (2,55%) a 600°C de acordo com [17], observa-se que o aumento da concentração de carbono diminui o tempo necessário para que ocorra toda a transformação. Com 0,15%C em 4 dias ocorrem 5,5% da transformação, enquanto que com 0,25%C em 4 dias ocorrem 80% da transformação.

Já para um mesmo valor de carbono (0,25%) a 600°C não se observou variação no tempo de transformação, visto que tanto com 3,19% Mo como com 2,55% Mo, 100% da transformação ocorreu em torno de 6 dias.

No presente trabalho foram estudados ligas à base de Fe-Mo-C, com e sem Ni. O objetivo foi verificar a variação das propriedades magnéticas e, simultaneamente, verificar a existência de precipitações durante tratamentos térmicos de envelhecimento magnético e mecânico.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1- MATERIAIS

Foram usadas as seguintes ligas (% em peso) no presente trabalho:

Liga (1) - Fe-3,03%Mo-0,059%C

Liga (2) - Fe-5,2%Mo-0,063%C

Além destas ligas, foi utilizada a liga estudada por SOUZA [16]:

Liga (3) - Fe-4,62%Mo-5,61%Ni-0,047%C

Essas ligas foram fundidas por fusão a vácuo, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, a partir de ferro eletrolítico, grafita e molibidênio eletrolítico.

Em seguida as ligas foram solubilizadas a 1250°C e laminadas 60% a quente. Então foram solubilizadas novamente a 1250°C por 5 minutos e temperadas em água.

As porcentagens de cada material na composição das ligas foram escolhidas em função do diagrama de fases, figura 17 [18], da liga Fe-Mo. As porcentagens foram escolhidas de modo que as ligas quando envelhecidas termicamente a 650°C precipitassem a fase λ (ligas com 4,62%Mo e 5,2%Mo). A liga com 3,03%Mo é monofásica segundo o diagrama de equilíbrio (figura 17) e foi escolhida para comparação.

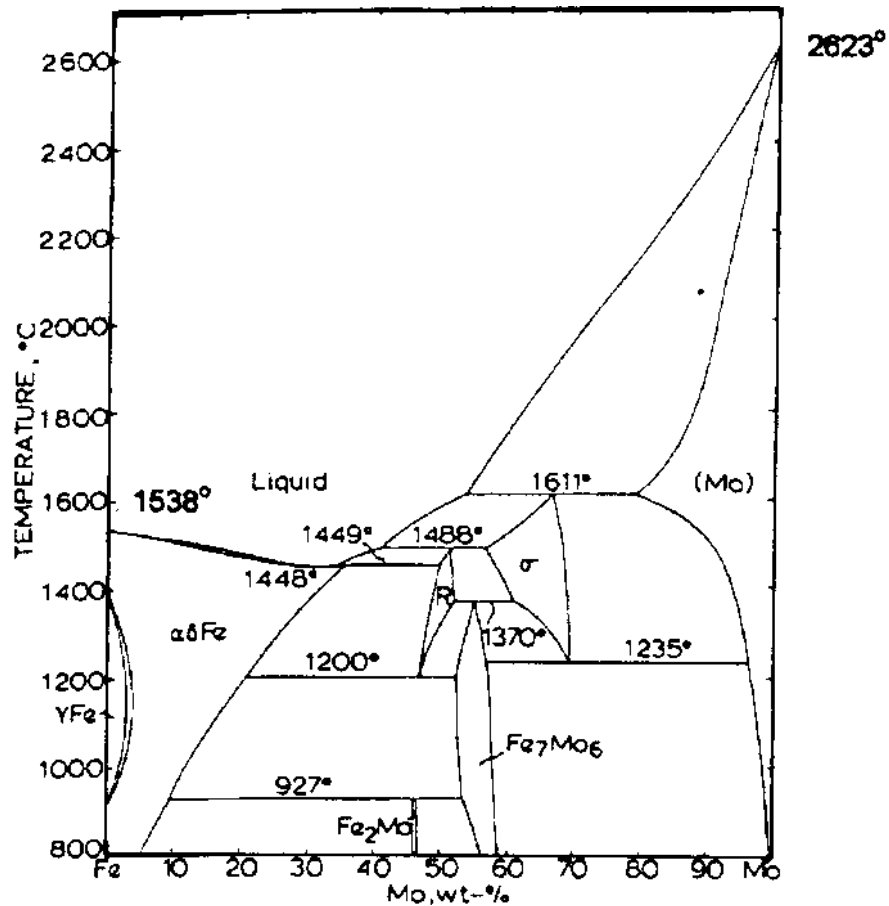


Fig.17 – Diagrama de fase da liga Fe-Mo [18].

III.2 – MÉTODOS

As amostras das ligas 1 e 2 sofreram tratamento de envelhecimento magnético a 650°C por diversos tempos (1, 3, 6, 12, 24, 48, 96 e 144 horas) e depois foram resfriadas em água. Estes tempos e temperatura foram escolhidos a partir de dados obtidos por AARONSO, H. J. *et al.* [17]. Estes autores determinaram curvas TTT de precipitação de carbonetos de Mo [17].

As amostras da liga 3, com níquel, também sofreram tratamento de envelhecimento magnético a 650°C, só que pelos tempos de ¼, 1, 2, 4, 10, 16 e 24 horas e posterior resfriamento em água. Os dados das propriedades magnéticas foram obtidos a partir da tese de SOUZA, M. C. L. [16], vide anexo I.

Como a cinética de precipitação das ligas sem níquel, ligas 1 e 2, é mais lenta do que a cinética da liga com níquel, liga 3, foi necessário um tratamento de envelhecimento mais prolongado.

Visando medir as propriedades magnéticas e mecânicas das ligas foram usadas as técnicas de Magnetômetro de Amostra Vibrante e Dureza Vickers. E para verificar a precipitação utilizou-se as técnicas de difração de Raio-X e Espectroscopia Mossbauer.

III.2.1- DIFRAÇÃO DE RAIO-X

O objetivo do uso da técnica de difração de Raios-X é observar quais as fases presentes no material e suas relativas quantidades. Foram usados os aparelhos de Raios-X da Marinha – CTMSP e do CBPF, com radiação $\lambda_{K\alpha} = 1,5406$ angstroms. Os resultados foram comparados com os padrões JCPDS-1998.

III.2.2- MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE – VSM

Esta técnica permitiu que se determinasse os ciclos de histerese, ou seja, determinar a coercividade e a indução de saturação através das medidas de magnetização em função do campo H.

Foi usado um magnetômetro de amostra vibrante EGG-PAR modelo 4500 do Instituto de Física da UFRJ.

As amostras eram discos de 3mm de diâmetro e com a espessura variando de 0,05 a 0,2 mm, com a relação diâmetro/espessura maior do que 20.

O magnetômetro mede a magnetização das amostras, em emu, em função do campo H.

O magnetômetro foi operado nas seguintes condições:

- Campo magnético máximo: 7,5 kOe.
- Velocidade de variação do campo: 500 Oe/min.
- Constante de tempo: 100ms.
- Tempo de medida da curva de histerese: 15 min.
- Temperatura ambiente: 23°C a 27°C.

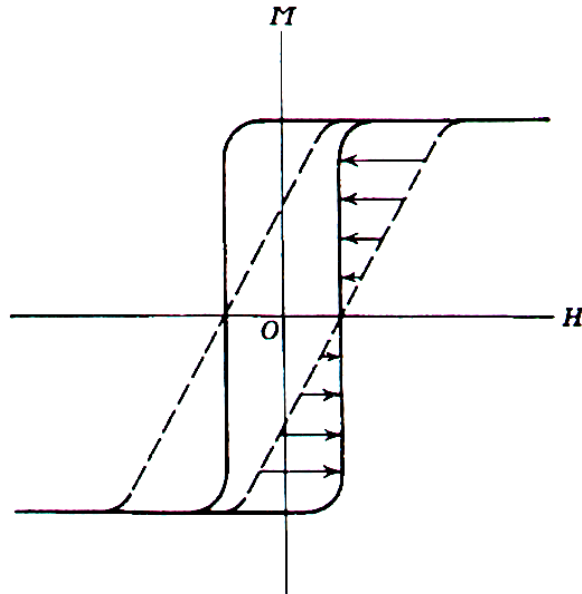


Fig.18 – Correção do ciclo de histerese para o campo desmagnetizante [1].

Como a forma da amostra influi na magnetização, pois gera um campo desmagnetizante, foi necessário corrigir a curva de histerese, como pode ser visto na figura (18), por um fator desmagnetizante, e assim determinar o campo magnético efetivo H_{ef} . E para fazer esta correção foi necessário:

1º) Converter a magnetização $M(\text{emu})$ para $M(\text{Gauss})$:

$$M(\text{Gauss}) = (\rho / m) M(\text{emu}) \quad (3.1)$$

Sendo ρ a densidade da liga em g/cm^3 e m a massa da amostra em grama.

2º) Calcular o campo H_d devido à desmagnetização em Oe.

$$H_d = N_c M (\text{Gauss}) \quad (3.2)$$

$$N_c = (4\pi - N_a) / 2, \quad (3.3)$$

onde N_c é o fator de correção na direção radial e N_a na direção perpendicular ao plano da amostra

Se a relação diâmetro / espessura for maior do que 20, então o fator de correção N_c pode ser aproximado para:

$$Nc = 2\pi L / d, \quad (3.4)$$

onde L é a espessura e d o diâmetro da amostra.

3º) Calcular o campo efetivo H_{ef} (Oe):

$$H_{ef} = H - Hd \quad (3.5)$$

4º) Determinar a indução magnética B em Gauss:

$$B = 4\pi M + H_{ef} \quad (3.6)$$

Os valores de H_c e B_s foram obtidos do gráfico $B \times H_{ef}$, como mostra a figura (19). Onde B_s é o coeficiente linear da reta, no limite do campo alto, que corresponde a saturação do material. O erro de H_c é dado pelas condições de medidas e corresponde a $\pm 2,5$ Oe. E o erro de B_s é dado quando se faz o ajuste linear da reta.

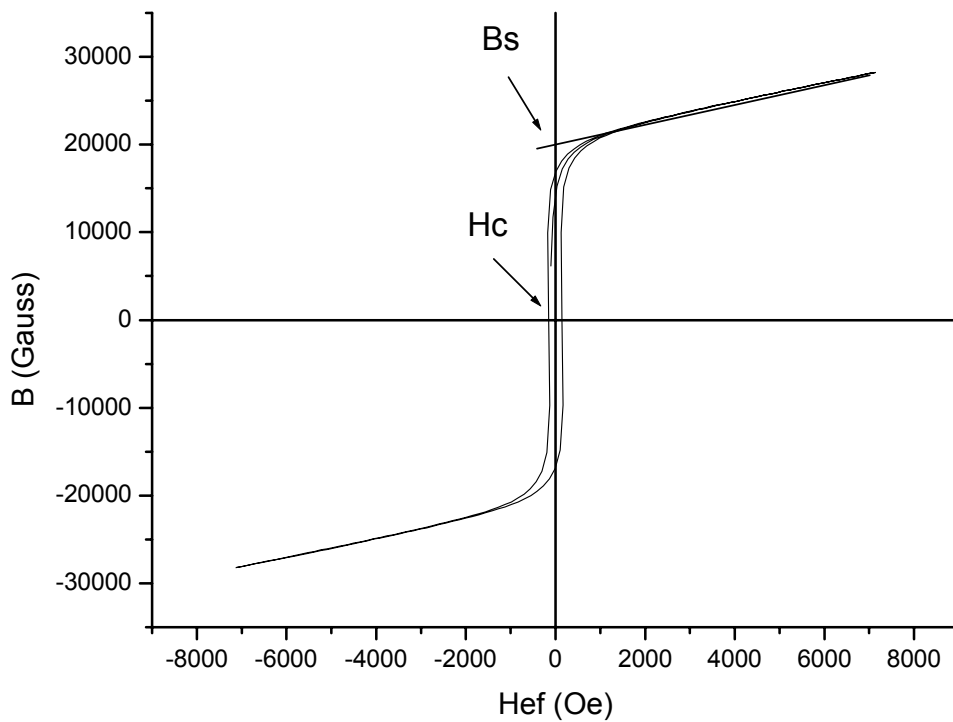


Fig.19 – Ciclo de histerese após correção do efeito da forma da amostra.

III.2.2.1- DENSIDADE DO MATERIAL

A densidade do material foi determinada através do empuxo, utilizando-se a balança do Instituto de Química da UFRJ, utilizando óleo mineral.

A densidade do óleo mineral foi de 0,8394 g/cm³, a uma temperatura de 21,7°C. Com este resultado foi possível medir a densidade do sólido (ρ_s) através do empuxo.

$$\rho_s = M_{ar} \rho_{\text{óleo}} / (M_{ar} - M_{s'}) \quad (3.7)$$

Onde M_{ar} é a massa do sólido medida no ar e $M_{s'}$ é a massa do sólido medida no óleo mineral.

As densidades das três ligas foram:

$$\text{Liga 1 : } \rho_{s1} = 7,8540 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Liga 2 : } \rho_{s2} = 8,0523 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Liga 3 : } \rho_{s3} = 7,9630 \text{ g/cm}^3$$

III.2.3- DUREZA VICKERS

Com um Durometro WPM foram feitos ensaios de dureza mecânica utilizando-se um penetrador piramidal com uma carga de 20kg. A escolha da carga e do tipo de durometro foi devido ao fato das amostras serem muito finas.

Foram feitas três endentações em cada amostra e depois feita à média para se determinar à dureza. O erro desta medida foi de $\pm 0,001$ HV.

III.2.4- ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros foram feitos no CBPF, utilizando-se um Equipamento Mössbauer Convencional pelo método de transmissão. Este sistema é constituído de:

- Detector Proporcional Mechtronics, modelo 420.
- Espectômetro Mössbauer Nuclear Sciences Instruments, modelo MM60.
- Analisador de Multicanais Hewlett Packard, modelo 5422 B.

Os espectros foram ajustados pelo Método dos Mínimos Quadrados através de um programa de ajustes NORMOS 90.

Os espectros Mössbauer (^{57}Fe) foram obtidos a temperatura ambiente, utilizando-se uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. A calibração foi realizada com o uso de uma lâmina de ferro metálico ($\text{Fe-}\alpha$).

Foi usado uma distribuição de campos, devido à variação de vizinhanças, sendo ajustados 40 sextetos, com campos variando desde 200 Kgauss até 370 Kgauss. E os deslocamentos isoméricos são da ordem de $\text{IS} = -0,016 \pm 0,006$.

Com esses espectros foi possível identificar as fases presentes nas três ligas estudadas e também a cinética de precipitação dessas fases.

O pó para análise, cerca de 50 mg, foi obtido de limagem com uma lima bem fina de aço carbono.

Quando um núcleo de ^{57}Fe encontra-se num meio ferromagnético, abaixo da temperatura de Curie, um espectro de absorção contendo seis picos pode ser observado. A separação entre os picos é proporcional ao campo magnético hiperfino (B_{hf}) no núcleo do ^{57}Fe . Se o núcleo estiver em um meio paramagnético será observado um espectro com um único pico (singlete) ou um de dois picos (dubleto) devido a distribuição de campo cristalino. Se as fases ferromagnética e paramagnética estão presentes em uma liga, o espectro observado será uma superposição de um sexteto e um dubleto (ou singlete).

Para policristais de ligas de Fe diluídas, o espectro Mössbauer é formado por uma superposição de vários subespectros de 6 linhas, cada um deles contendo campos magnéticos hiperfinos e deslocamentos isoméricos, determinados pela concentração de primeiros vizinhos mais próximos (pv) e de segundos vizinhos mais próximos (sv) de átomos de outros elementos presentes na liga. As intensidades de cada um desses subespectros é proporcional à fração de átomos de Fe com n-pv e m-sv átomos de outros elementos.

G. W. WERTHEIM *et al.*;[19], mostraram que o campo magnético hiperfino, $B_{\text{hf}}(n,m)$, varia num determinado núcleo de Fe em relação ao núcleo do ^{57}Fe por uma quantidade:

$$B_{\text{hf}}(n,m) = B_0 + nh_1 + mh_2, \quad (3.8)$$

Onde n e m são os números de átomos de outros elementos não magnéticos como primeiro e segundo vizinhos respectivamente, $B_0 \simeq 330$ Kgauss, $h_1 = -38,7$ KGauss e h_2

= -31,6 KGauss,[20] para uma liga de Fe-Mo. Estes valores são negativos porque a diluição do Mo na matriz de Fe diminui o campo hiperfino no núcleo de ^{57}Fe .

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – INTRODUÇÃO

Os resultados das propriedades magnéticas e da dureza mecânica das ligas estudadas serão confrontados com os espectros de Raio-X e Mossbauer. Esses resultados podem ser vistos nas três tabelas a seguir (tabela 1, 2 e 3).

Tabela 1- Propriedades magnéticas (Força coercitiva – Hc e indução de saturação – Bs) e dureza mecânica da liga Fe-3,03Mo-0,059C.

Tempo de envelhecimento(h)	Hc (Oe) ± 3	Bs (Gauss)	Dureza Vickres (HV)
0	149	19930 ± 26	128
1	147	21305 ± 19	117
6	146	21106 ± 25	108
12	139	20845 ± 19	109
48	139	21494 ± 25	115
96	139	21204 ± 18	116

Os resultados da dureza da liga 3, Fe-4,62Mo-5,61Ni-0,047C , serão complementados com os resultados obtidos por SOUZA, M.C.L. [12] em sua tese de doutorado. O resumo dos dados de SOUZA, [16], necessários ao presente trabalho, pode ser visto no apêndice I.

Tabela 2 – Propriedades magnéticas e dureza mecânica da liga Fe-5,2Mo-0,063C.

Tempo de envelhecimento (h)	Hc (Oe) ± 3	Bs (Gauss)	Dureza Vickers (HV)
0	137	19713 ± 25	210
1	141	20001 ± 4	200
3	174	18461 ± 55	255
6	173	17381 ± 32	319
12	166	17800 ± 25	330
48	174	17740 ± 20	326
96	181	17374 ± 24	353
144	187	14954 ± 37	321

Tabela 3 – Propriedade de dureza mecânica da liga Fe-4,62Mo-5,61Ni-0,047C.

Tempo de envelhecimento (h)	Dureza Vickers (HV)
0	369
¼	261
1	254
2	254
4	258
10	253
16	258
24	249

IV.2 – PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS LIGAS

A partir dos gráficos de BxHef, como o mostrado na figura (20) , foi possível determinar as propriedades magnéticas , como a coercividade e a indução de saturação.

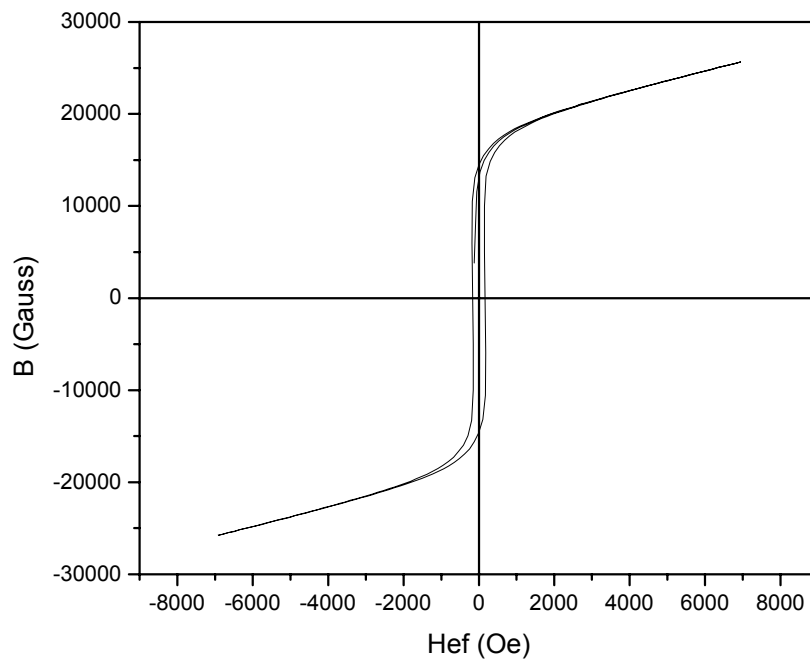


Fig.20 – Curva de histerese da liga com 5,2% de Mo, envelhecida magneticamente por 12 horas.

IV. 2.1 – COERCIVIDADE

A figura (21) mostra a força coercitiva em função do tempo de envelhecimento magnético a 650°C da liga Fe-3,03Mo-0,059C depois de ser solubilizada, laminada a quente, solubilizada novamente e temperada. Essa curva é quase constante. No início, até 12 horas de tratamento térmico, há uma pequena variação de H_c , de 149 Oe a 140 Oe. Depois fica constante, como pode ser visto na figura (21). Isso indica que não há precipitação. Com efeito, como será mostrado adiante, os difratogramas de Raio-X e os espectros Mössbauer mostraram que não houve precipitação nesta liga. Por outro lado, a liga apresentou um baixo valor de $H_c = 149$ Oe, como era de se esperar, visto o baixo percentual de molibidênio, como foi mostrado por Souza [16].

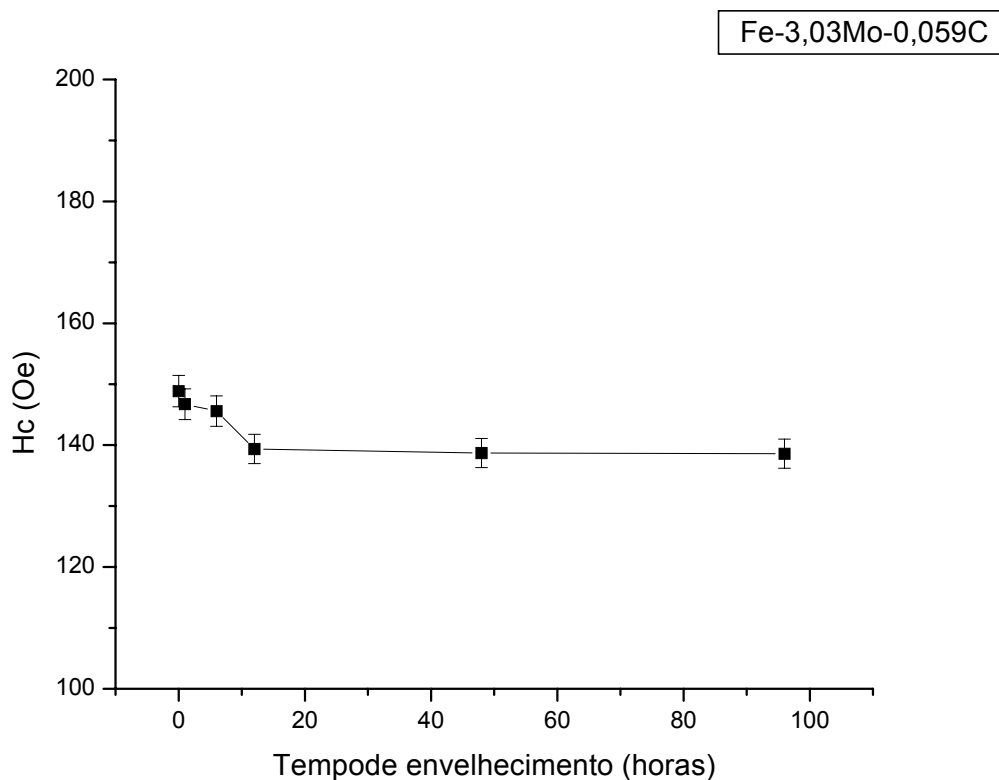


Fig.21- Força coercitiva ao longo do tempo de envelhecimento magnético a 560°C da liga com 3,03% de Mo.

A liga Fe-5,2Mo-0,063C apresentou um valor mais alto de $H_c = 185$ Oe. E o comportamento da força coercitiva, que pode ser visto na figura(22), foi coerente com os resultados encontrados na literatura [4,8,12 e 16], ou seja, nas primeiras horas de tratamento de envelhecimento magnético a força coercitiva aumenta devido a precipitação e depois permanece constante quando não há mais precipitação.

A figura (I.1), do apêndice I, mostra os resultados obtidos por Souza [16], em que a liga com o acréscimo do níquel, faz com que a coercitiva aumente mais rapidamente, ou seja, há uma saturação da precipitação em 1 hora, enquanto que na liga sem níquel, liga 2, essa saturação só ocorre em 3 horas. Isso mostra que o níquel é fundamental para acelerar a cinética de precipitação. E o níquel também fez aumentar o valor máximo de H_c para 374 Oe.

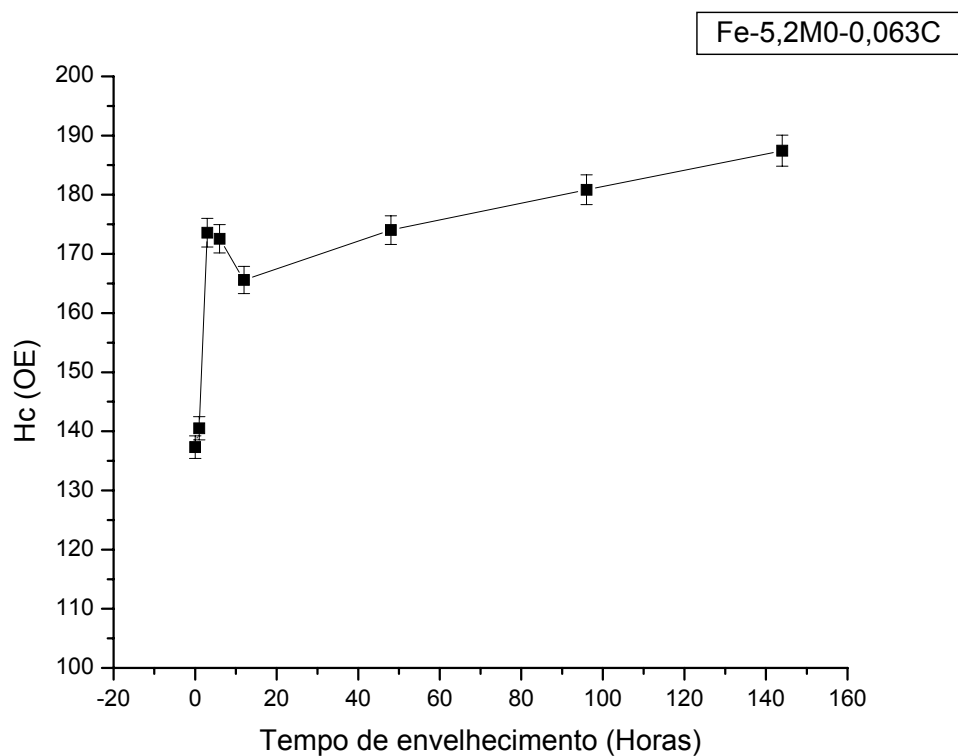


Fig.22 – Força coercitiva ao longo do envelhecimento magnético a 560°C da liga com 5,2% de Mo.

IV. 2.2 – INDUÇÃO DE SATURAÇÃO

Para a liga 1, Fe-3,03Mo-0,059C, o comportamento da indução de saturação B_s é compatível com o visto na literatura [4,8,12 e 16], ou seja, enquanto B_s aumenta um pouco, H_c diminui um pouco, na primeira hora de tratamento de envelhecimento magnético, figura (23). Em seguida ambos ficam constante.

Depois de 1 hora de envelhecimento magnético, B_s flutua em torno de 21200 Gauss, sugerindo que não há mais precipitação. Isto porque B_s só depende da natureza química da matriz. E quando B_s não varia mais é porque não há mais variação de Mo e C em solução sólida na matriz de $Fe\alpha$.

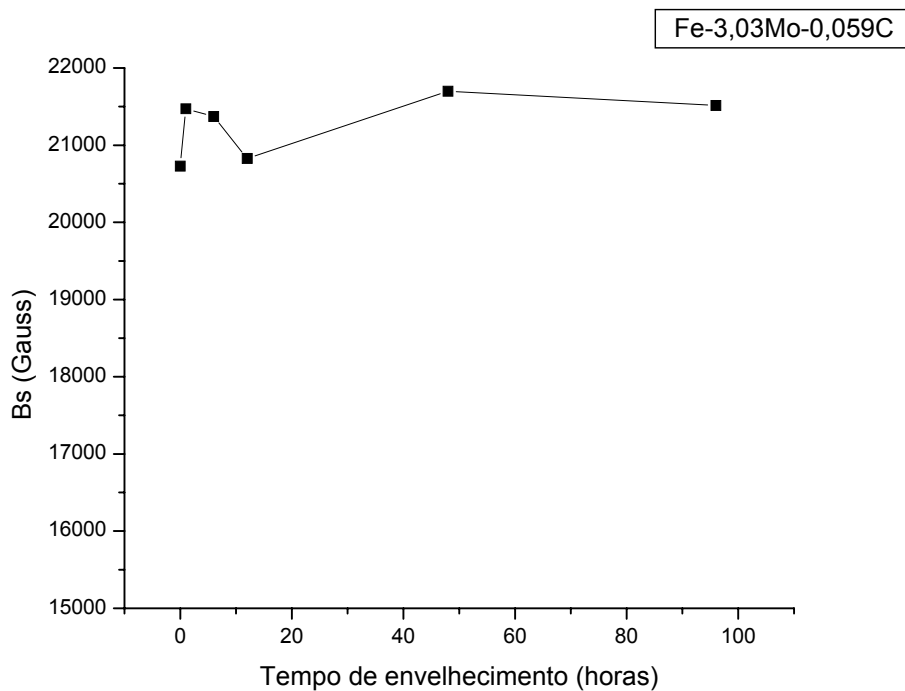


Fig.23 – Indução de Saturação x tempo de envelhecimento da liga 1 com 3,03% de Mo.

Para a liga 2 A, Fe-5,2Mo-0,063C, figura (24), o gráfico é muito significativo. Até 6 horas Bs decresce, indicando que há mudança na composição química da matriz, e depois permanece constante até 96 horas, indicando a saturação na precipitação. Depois de 96 horas, Bs torna a descer, repetindo o comportamento que SOUZA [16] encontrou para Bs quando estudava a liga com níquel, figura I.2 do apêndice I .

Estes resultados estão coerentes com a variação de Hc para a liga 2. Enquanto Hc aumenta, Bs decresce. Quando Hc é constante, Bs é constante também. Por outro lado como será visto adiante, os difratogramas de Raio-X e as análises Mössbauer mostraram que estas variações de Hc e Bs são devidas a precipitações.

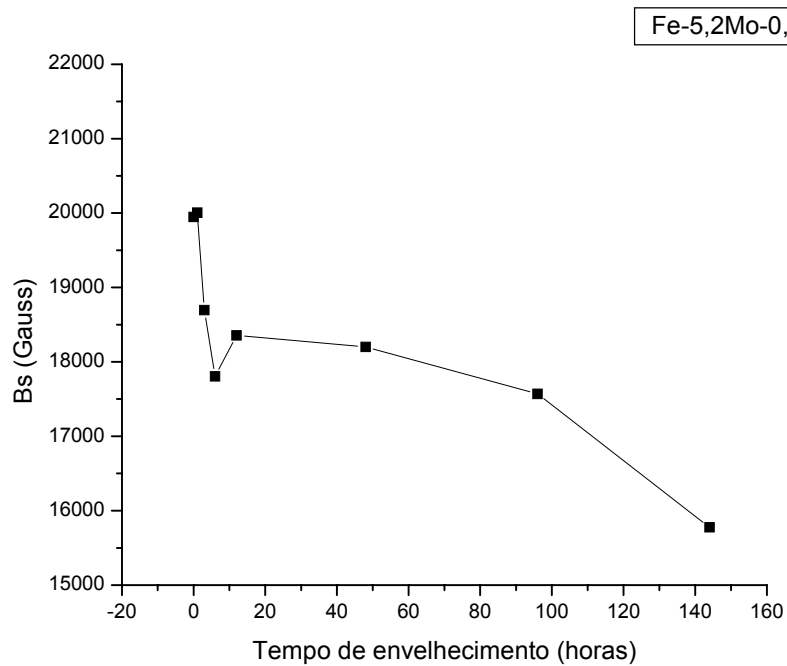


Fig.24- Indução de saturação x tempo de envelhecimento da liga 2 com 5,2% de Mo.

IV. 3 – PROPRIEDADE MECÂNICA DAS LIGAS

IV.3.1 – DUREZA VICKERS

A dureza em função do tempo de tratamento de envelhecimento pode ser vista nas figuras (25, 26 e 27) para as três ligas estudadas.

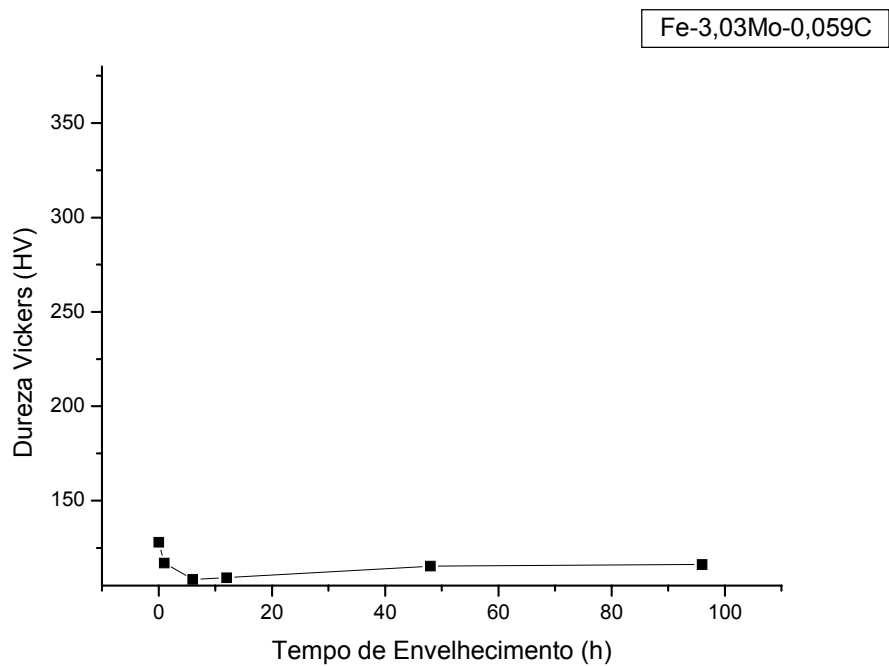


Fig.25 – Dureza x tempo de envelhecimento magnético da liga com 3,03% de Mo.

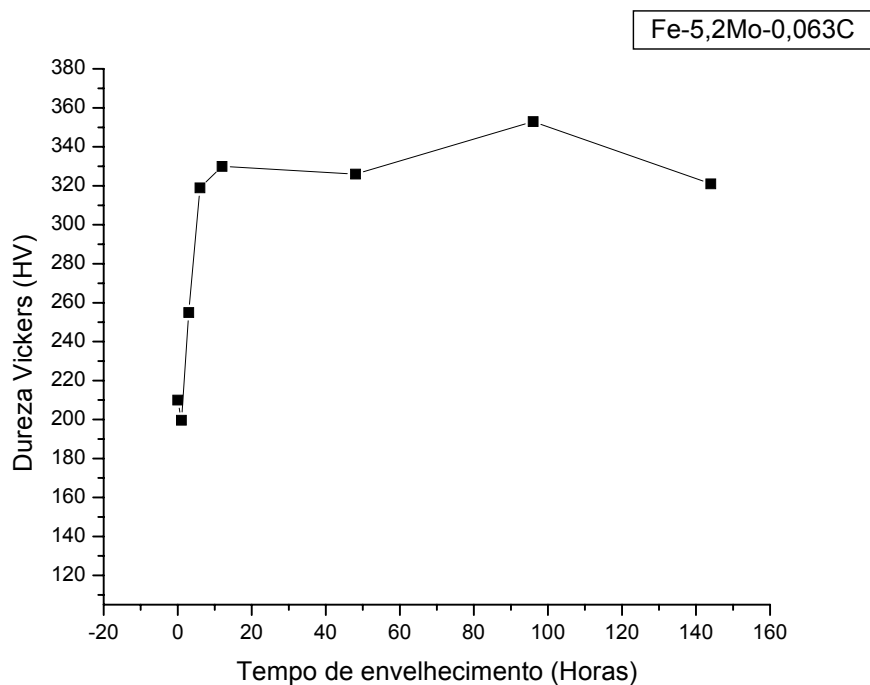


Fig.26- Dureza x tempo de envelhecimento magnético da liga com 5,2% de Mo.

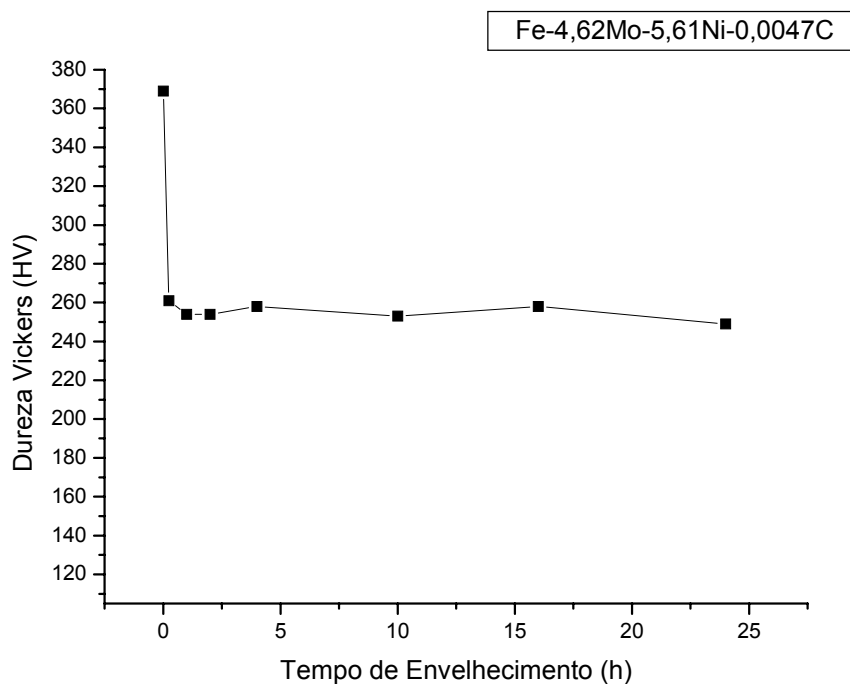


Fig.27- Dureza x tempo de envelhecimento magnético da liga com Ni.

Na liga 1, com 3,03% de Mo, há uma pequena diminuição da dureza nas primeiras horas de envelhecimento magnético, até 6 horas. Depois tem um leve aumento de 8HV até 48 horas. Em seguida fica constante. Cabe salientar que estas variações são pequenas, e estão coerentes com a pequena variação de Hc.

Já a liga 2, com 5,2% de Mo, há um aumento da dureza até as 12 horas, que é um endurecimento por ancoramento de discordâncias. Este fato está coerente com o aumento de Hc visto anteriormente. Por tanto, nesta liga, o tamanho do precipitado é adequado para elevar Hc e a dureza.

A liga 3, com níquel, há uma queda acentuada na primeira hora de tratamento térmico e depois permanece constante. Pode-se afirmar que o níquel diminui a dureza mecânica da liga, e isto está de acordo com a literatura [8].

A queda rápida da dureza na liga com Ni, na primeira hora, traz a seguinte suposição: a dureza diminui porque precipitam C, Mo e Ni em solução sólida. Isto está de acordo com as variações de Bs e Hc vistos anteriormente. Por outro lado, é possível supor que o tamanho dos precipitados apesar de ser adequado para aumentar Hc, não é adequado para aumentar a dureza, ou seja, ancora as paredes de domínios magnéticos ,

mas não ancora as discordâncias. Como visto anteriormente, existe uma faixa adequada de tamanho de precipitados, para elevar Hc e a dureza, como mostrado por NESBITT [21].

IV.4 – INVESTIGAÇÃO DAS FASES PRESENTES

IV.4.1 – POR DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

As ligas 1 e 2 foram investigadas por difração de Raio-X, e os difratogramas são mostrados nas figuras 28, 29 e 31. Sendo os difratogramas das figuras 29 e 31 ampliados e mostrados os detalhes nas figuras 30 e 32 respectivamente. Os valores das distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas dos picos (Irel) presentes nos difratogramas das duas ligas podem ser vistos nas tabelas 4, 5 e 6 respectivamente.

Todos os difratogramas da liga com 3,03% de Mo apresentaram apenas os picos da ferrita, como pode ser visto na figura 28. E isso prova que não há precipitação, e está de acordo com o diagrama de equilíbrio [18], que mostra que a liga é monofásica, por outro lado, para esta liga a composição de Mo e C não é adequada para a precipitação de carbonetos de Mo. E também está de acordo com Hc, que permaneceu praticamente constante durante o envelhecimento magnético, como visto anteriormente.

Tabela 4 – Valores de d e Irel do difratograma da figura 28, liga com 3,03% de Mo, envelhecida magneticamente por 6 horas a 650°C.

Distância interplanar (angstroms)	Intensidade relativa (%)
2,02733	100
1,43673	46,66
1,17173	16,34
1,01594	5,44
0,90914	36,96

Já os difratogramas da liga com 5,2% de Mo indicaram a precipitação de duas fases a partir de 3 horas de envelhecimento magnético. As fases que precipitaram foram as fases $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ e uma das seguintes fases: M_6C $\{\text{M}=(\text{Fe},\text{Mo})_6\}$ ou Fe_2MoC , figuras

29, 30, 31 e 32. Essas fases foram comparadas com os padrões JCPDS : Fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$: 06-0622 , fase Fe_2MoC : 17-0130 e fase M_6C : 47-1191. Estas precipitações também estão de acordo com a variação de H_c e com a variação da dureza porque a partir de 3 horas de envelhecimento magnético houve um crescimento significativo de H_c e da dureza, como visto anteriormente.

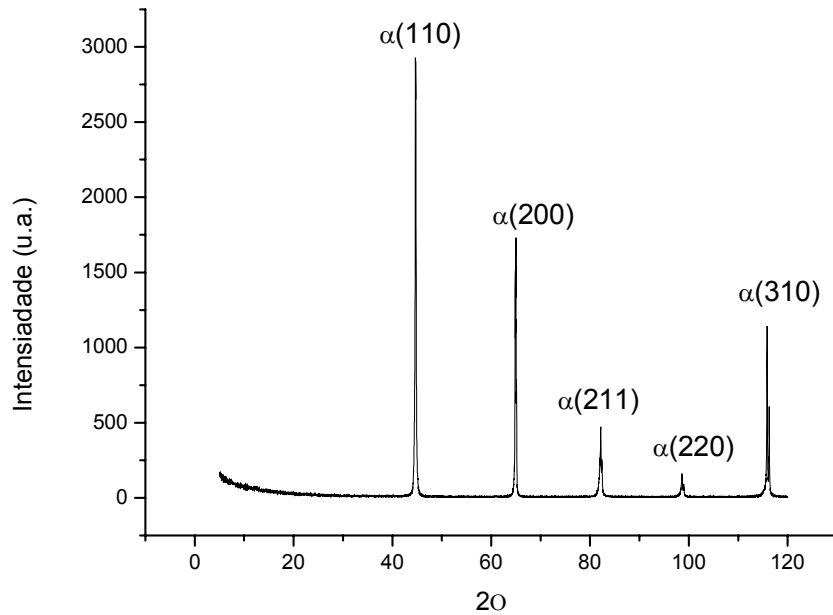


Fig.28 – Difratoograma da liga com 3,03% de Mo, envelhecida a 650° por 6 horas.

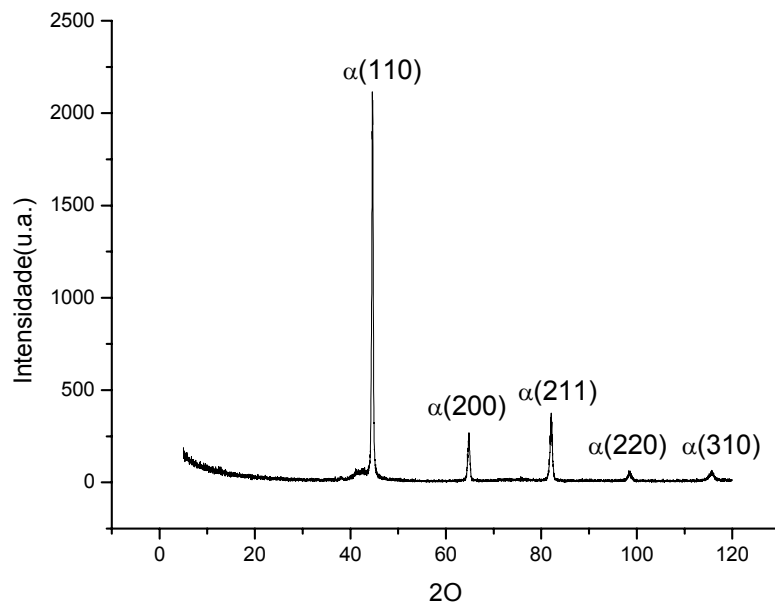


Fig.29 – Difratoograma da liga com 5,2% de Mo, envelhecida a 650° por 6 horas

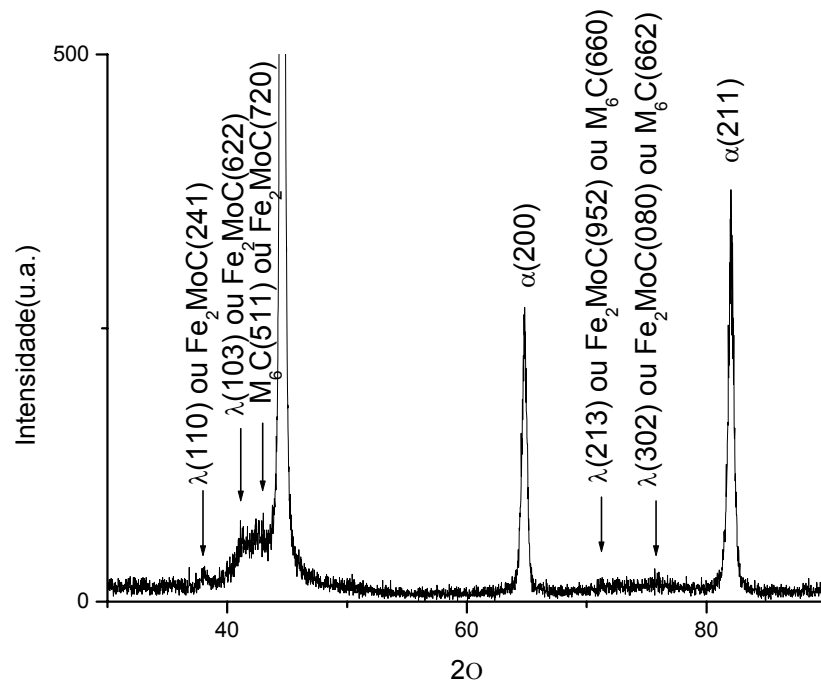


Fig.30 – Difratoograma da liga com 5,2% de Mo, envelhecida a 650° por 6 horas

Tabela 5 – Valores de d e Irel do difratograma da figura 29, liga com 5,2% de Mo, envelhecida magneticamente por 6 horas a 650°C.

Distância interplanar (angstroms)	Intensidade relativa (%)
2,35752	0,64
2,18822	1,54
2,12468	1,82
2,03019	100
1,43744	12,5
1,31980	-
1,26035	0,12
1,17390	15,98
1,01716	1,65
0,91010	2,05

Tabela 6 – Valores de d e Irel do difratograma da figura 31, liga com 5,2% de Mo, envelhecida magneticamente por 12 horas a 650°C.

Distância interplanar (angstroms)	Intensidade relativa (%)
2,35980	2,30
2,19760	-
2,12892	1,09
2,02275	100
1,43447	10,87
1,31980	-
1,26035	-
1,17228	20,57
1,01579	3,41
0,90897	6,04

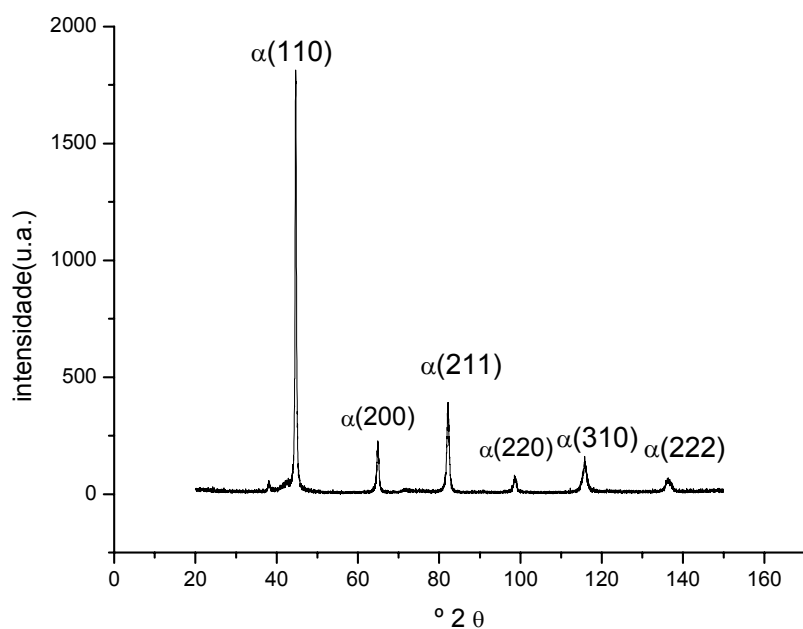


Fig.31 – Difratograma da liga com 5,2% de Mo, envelhecida a 650° por 12 horas

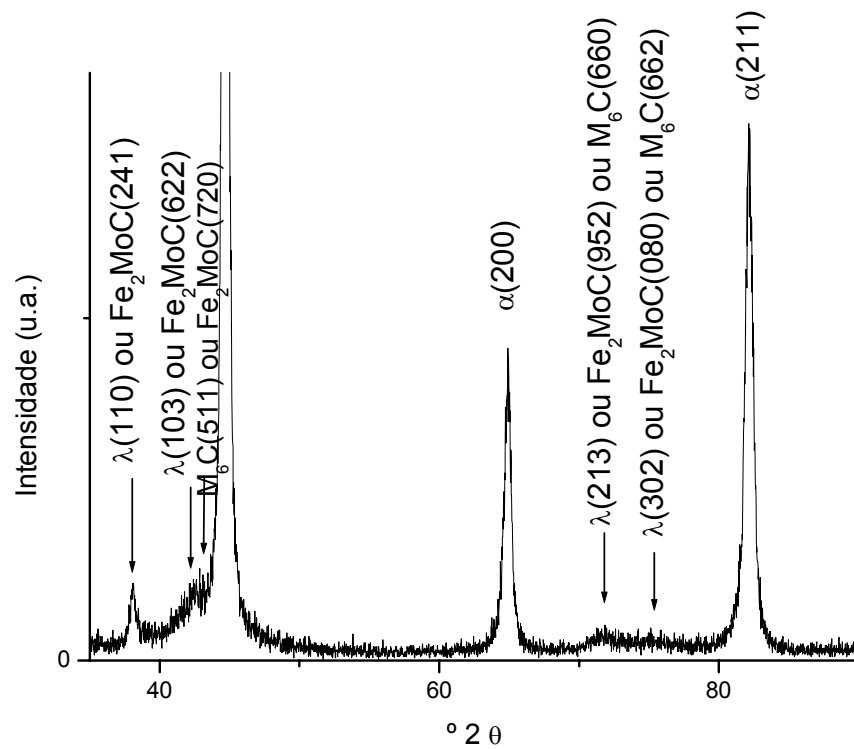


Fig.32 – Difratoograma da liga com 5,2% de Mo, envelhecida a 650° por 12 horas

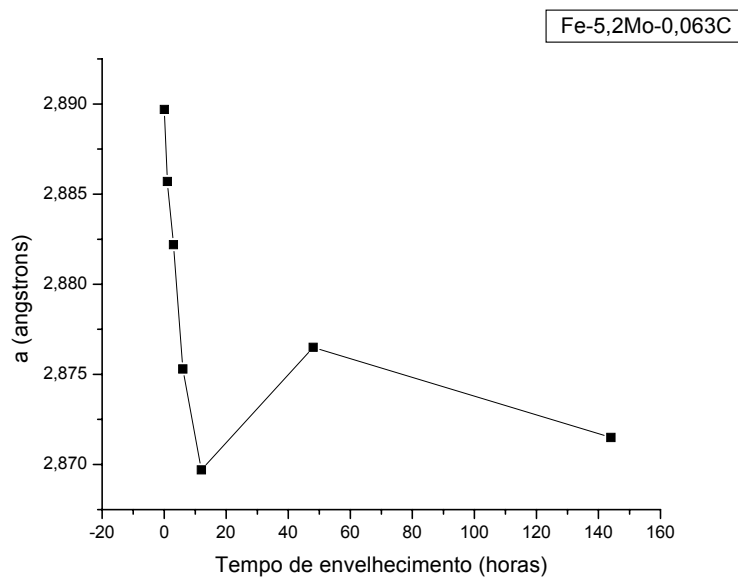


Fig.33 – Curva do parâmetro cristalino da ferrita em função do tempo de envelhecimento a 650°C da liga com 5,2% de Mo.

Tabela 7- Parâmetro cristalino da ferrita da liga com 5,2% de Mo.

Tempo de envelhecimento (horas)	Parâmetro de rede (angstroms)
0	2,8897
1	2,8857
3	2,8822
6	2,8753
12	2,8697
24	2,8788
48	2,8765
144	2,8715

Entre 12 horas e 96 horas de tratamento de envelhecimento magnético, os picos dos difratogramas de Raio-X permaneceram constantes e isto está de acordo com os gráficos de Hc e da dureza, como visto anteriormente.

Com isso pode-se dizer que as fases $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ e M_6C ou Fe_2MoC são responsáveis pelo endurecimento magnético e mecânico da liga com 5,2% de Mo.

O gráfico da variação do parâmetro de rede da ferrita com o tempo da liga com 5,2% de Mo pode ser visto na figura 33 e os dados na tabela 7, onde o parâmetro de rede da ferrita foi calculado pela média entre os parâmetros de rede de cada pico da ferrita. Este confirma que os fenômenos de endurecimento magnético e mecânico estão relacionados com a precipitação de fases ricas em molibidênio, fases $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ e M_6C ou Fe_2MoC .

IV.4.2 – POR ESPECTOMETRIA MÖSSBAUER

Na figura 34 podemos observar o espectro Mössbauer e a distribuição de campo hiperfino da liga com 3,03% de Mo. Para a liga que não tinha sido envelhecida magneticamente, aparece um dubleto (dois picos) adicional, cujo “centro de gravidade” está próximo à velocidade zero. Os parâmetros hiperfino do dubleto são: desdobramento quadripolar $\Delta E_q = 0,779$ mm/s e deslocamento isomérico $IS = 0,373$ mm/s. Este dubleto não corresponde a nenhuma outra fase do material, mas sim a um

óxido. Apesar dos óxidos apresentarem um espectro com seis picos e este só dois, pode ser devido ao efeito do superparamagnetismo, comportamento mostrado por partículas de óxido muito pequenas, como a hematita (Fe_2O_3) ou a magnetita (Fe_3O_4) [22].

Pode-se observar que os espectros Mössbauer não mudaram com o tratamento térmico e conseqüentemente a distribuição de campos hiperfinos permanece quase inalterada, pode-se afirmar então que não houve precipitação com o envelhecimento magnético. Este fato está em concordância com os resultados da análise dos espectros de Raio-X e os resultados de Hc e Bs obtidos para essa liga.

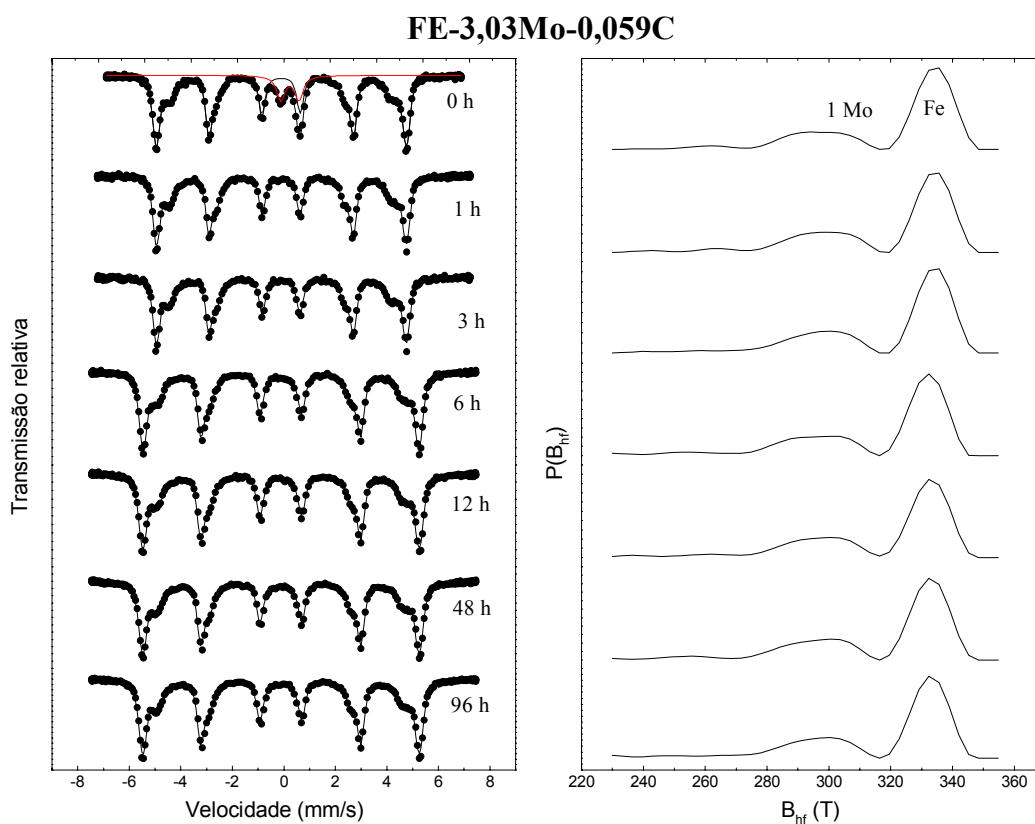


Fig.34 – Espectros Mössbauer e suas respectivas distribuições de campos hiperfinos da liga com 3,03% de Mo para diferentes tempos de envelhecimento magnético

Na figura 35 mostra-se um espectro Mössbauer característico das amostras com 5,2% de Mo. É o espectro da amostra tratada por 48 horas. O espectro é formado por seis picos (sextetos) correspondente a ferrita .

Próximo a velocidade zero aparecem um dubleto quadrupolar, que corresponde a fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$, cujo deslocamento isomérico é $\text{IS} = -0,24 \text{ mm/s}$ e o desdobramento quadrupolar $\Delta E_q = 0,233 \text{ mm/s}$

A fase Fe_2MoC ou a fase M_6C , cujas presenças também poderiam ser detectadas por espectroscopia Mössbauer não são perceptível devido ao fato de que seus espectros podem estar muito próximos ao da fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ e sendo a proporção de uma destas fases muito pequena podem estar sendo mascaradas pelo espectro da fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$, já que a proporção desta fase é muito maior.

Os espectros Mössbauer e suas respectivas distribuições de campos hiperfinos, da liga com 5,2% de Mo para diferentes tempos de tratamento térmicos (figura 36), mostram a cinética de precipitação da fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$. A partir de 3 horas de envelhecimento aparece um pequeno dubleto correspondente à fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ indicando o início da precipitação.

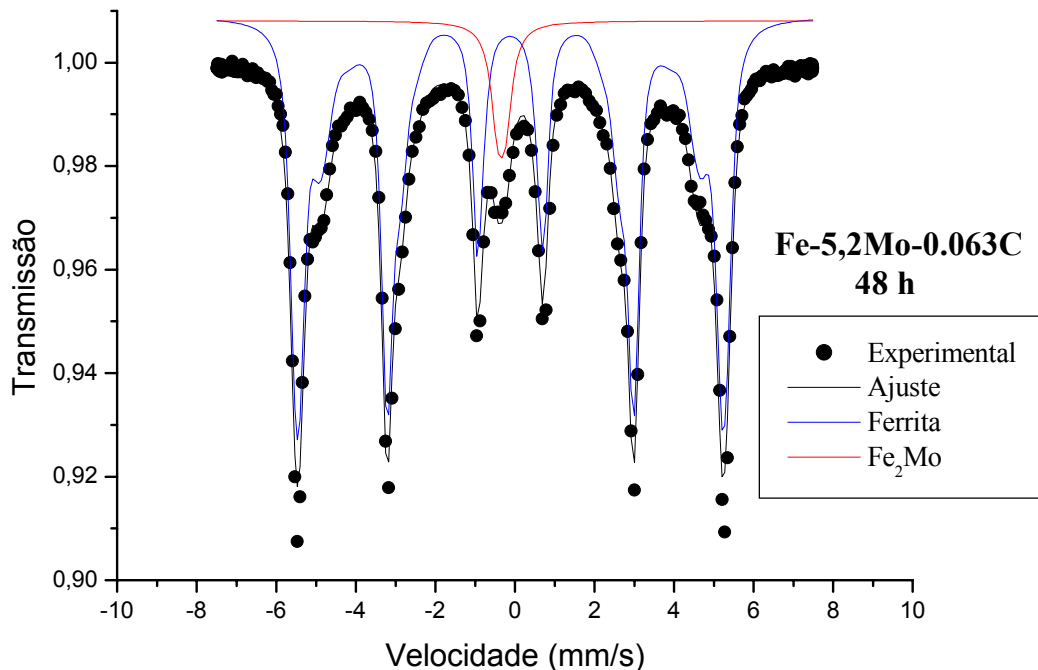


Fig.35- Espectro Mössbauer da liga com 5,2% de Mo tratada por 48 horas.

Na figura 37 isto fica bem claro, pois ela mostra a variação da área de absorção Mössbauer da fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ e a área aumenta até 12 horas de envelhecimento magnético e depois permanece constante. Esta área é proporcional a quantidade de Fe na fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$, quanto maior a área, maior a quantidade do precipitado. Portanto a

fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ cresceu até 12 horas de envelhecimento magnético e depois disso cessou a precipitação, o que está de acordo com a análise dos espectros de Raio-X.

Se considerarmos uma fase, na qual o Mo se dilui homogeneamente na matriz de Fe, na qual cada átomo de Fe tem somente um átomo de Mo como primeiro vizinho, o campo magnético hiperfino no núcleo do Fe será em primeira aproximação, dado pela equação (3.8), [16], onde:

$$B(1,0) = 330 - 1 \times 38,7 = 291,3 \text{ Kgauss.}$$

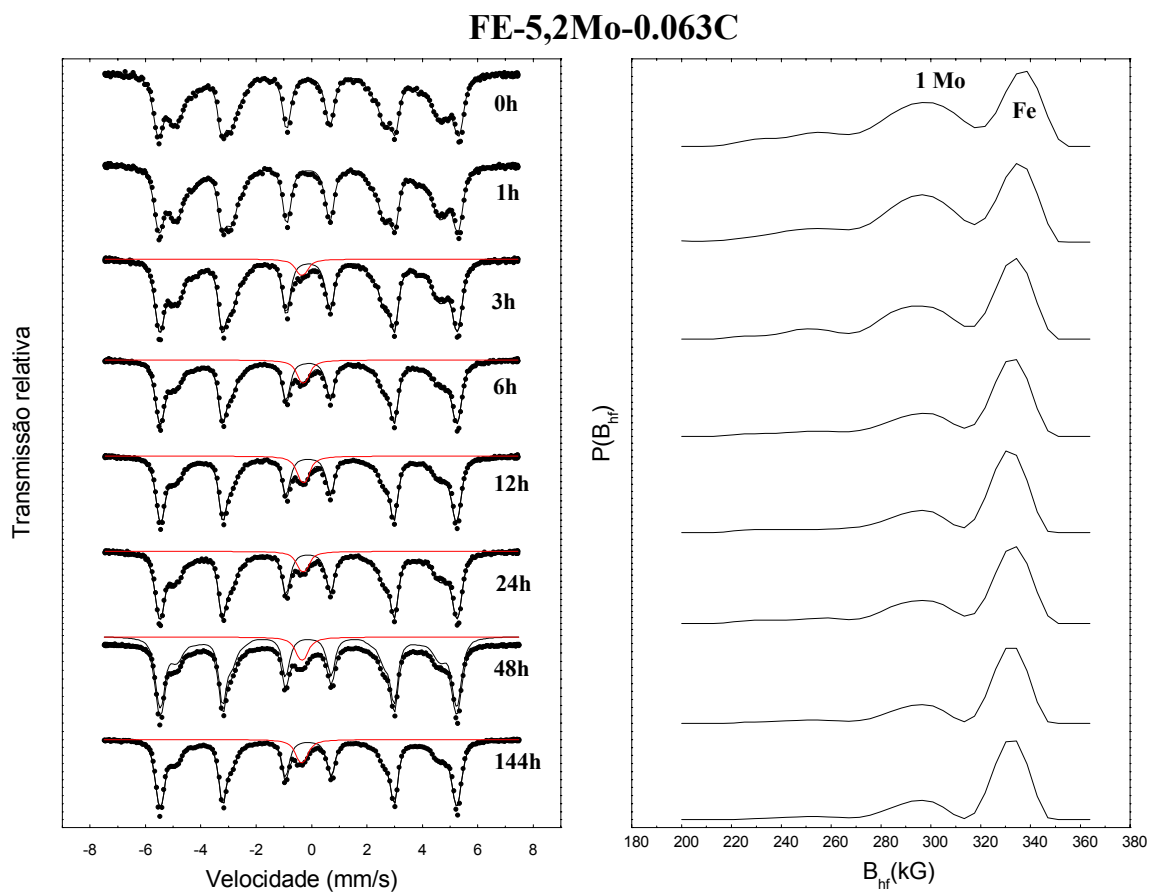


Fig.36 - Espectros Mössbauer e suas respectivas distribuições de campos hiperfinos da liga com 5,2% de Mo para diferentes tempos de envelhecimento magnético.

Da distribuição de campos hiperfinos, mostrado na figura 36, podemos observar que o primeiro pico(indicado por 1Mo) está próximo deste valor. Este pico corresponde

a uma fase ferrítica rica em Mo (um átomo de Mo como primeiro vizinho de um átomo de Fe).

Podemos observar também que com o tratamento térmico a intensidade deste pico diminui indicando que é ele que está contribuindo para formação do precipitado, visto que só ele variou ao longo do tratamento térmico. Então é desta fase, correspondente ao pico com campo hiperfino menor, que sai o Mo para a formação das fases $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ e M_6C ou Fe_2MoC .

O segundo pico, que corresponde à fase rica em ferro (e pobre em Mo), permanecem em torno do mesmo valor de campo hiperfino e quase com a mesma intensidade indicando que ele não contribui para a formação dos precipitados. Isto pode ser visto no gráfico do campo hiperfino correspondente a este pico, com o tempo de envelhecimento magnético (figura 38). Este valor permaneceu quase constante em um valor próximo ao do ferro puro, em torno de $B_{hf} = 330$ Kgauss.

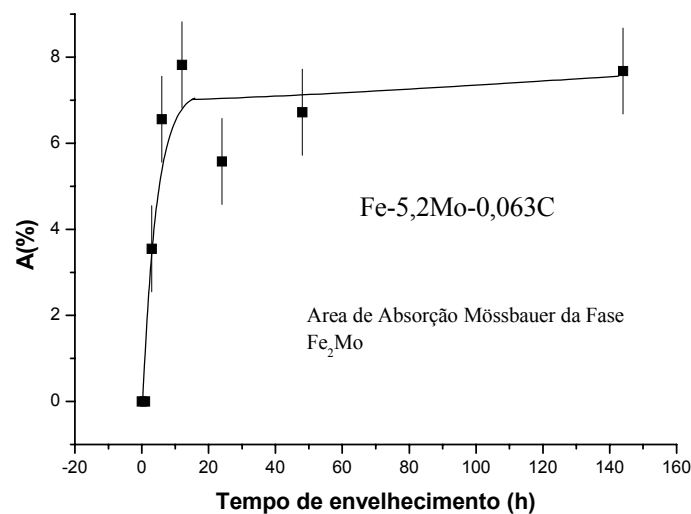


Fig.37 – Área de absorção Mössbauer da fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ da liga com 5,2% de Mo.

Portanto, os resultados da análise Mössbauer da liga com 5,2% de Mo, confirmam os resultados de difração de Raio-X e de variação de Hc, Bs e dureza, visto anteriormente.

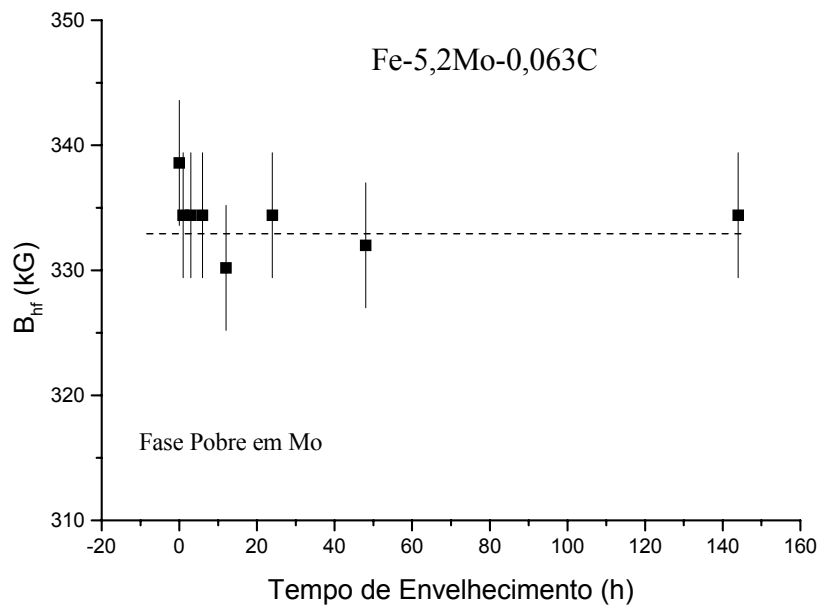


Fig.38 - Variação da distribuição do campo hiperfino com o tempo de envelhecimento da liga com 5,2% de Mo.

A figura 39 mostra os espectros Mössbauer e suas respectivas distribuições de campos hiperfinos da liga com Ni (Fe-4,62Mo-5,61Ni-0,047C), para diferentes tempos de envelhecimento magnético. Podemos ver a cinética de precipitação da fase λ (Fe₂Mo). A partir de 15 minutos de tratamento térmico começou a precipitação desta fase, pois aparece um pequeno dubleto característico desta fase. Esta fase cresceu muito pouco até 2 horas e depois permaneceu quase constante, indicando o fim da precipitação (fig. 40). Estes resultados confirmam os resultados de Hc e Bs obtidos por SOUZA [16], para esta liga.

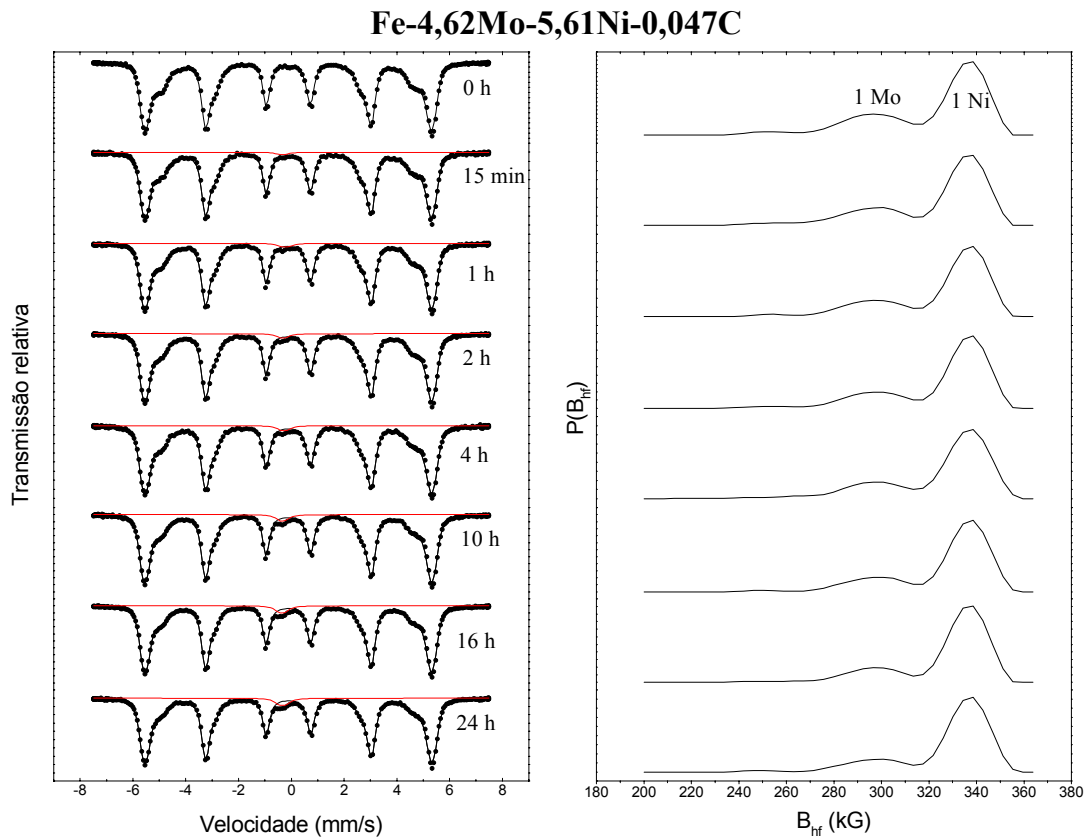


Fig.39 - Espectros Mössbauer e suas respectivas distribuições de campos hiperfinos da liga com Ni para diferentes tempos de envelhecimento magnético.

A figura 40 confirma o fato da precipitação cessar com 2 horas de tratamento de envelhecimento magnético, pois mostra a variação da área de absorção Mössbauer da fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$, e esta aumenta até 2 horas de tratamento térmico e depois permanece constante, indicando a saturação da precipitação.

Estes resultados concluem que o Ni está acelerando a precipitação da fase $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$, pois a precipitação começou e saturou bem antes que a liga com 5,2% de Mo, que não tinha Ni, que começou a precipitar as 3 horas e cessou a precipitação as 12 horas.

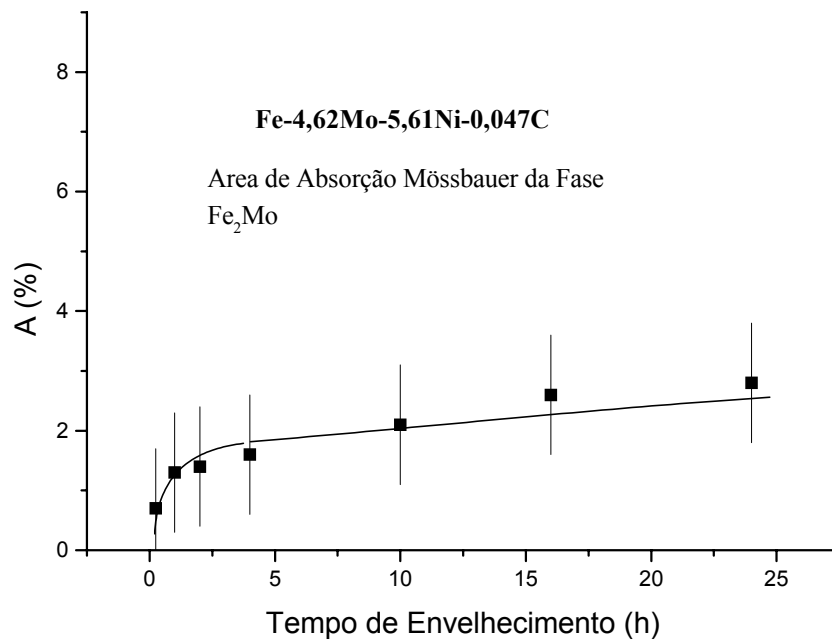


Fig.40 – Área de absorção Mössbauer da fase λ (Fe₂Mo) da liga com Ni

Se considerarmos uma fase, na qual o Ni se dilui homogeneamente na matriz de Fe, na qual cada átomo de Fe tem somente um átomo de Ni como primeiro vizinho, o campo magnético hiperfino no núcleo do Fe será em primeira aproximação, dado pela equação (3.8), [19], onde:

$$B(1,0) = 330 + 1 \times 9,4 = 339,4 \text{ KGauss.}$$

Então podemos atribuir o pico 1-Ni da figura 39, à fase na qual o Fe tem um átomo de Ni como primeiro vizinho, sem átomos de Mo na sua vizinhança. Este pico corresponde a uma fase ferrítica rica em Ni. O pico 1-Mo corresponde à fase na qual o Fe tem um átomo de Mo como primeiro vizinho, como já foi explicado anteriormente para a liga com 5,2% de Mo. E também nesta liga a fase correspondente a este pico é que irá contribuir para formação da fase λ (Fe₂Mo).

O pico 1-Ni, que corresponde à fase rica em Ni (e pobre em Mo), permanece em torno do mesmo valor do campo hiperfino e quase com a mesma intensidade indicando que ele não entra na formação dos precipitados. O fato do níquel não formar parte do precipitado reforça a literatura existente [10 e 15]. Isto pode ser visto no gráfico do campo hiperfino correspondente a este pico, com o tempo de envelhecimento magnético

(figura 41). Este valor permaneceu quase constante em um valor próximo ao do ferro puro, em torno de $B_{hf} = 337$ Kgauss.

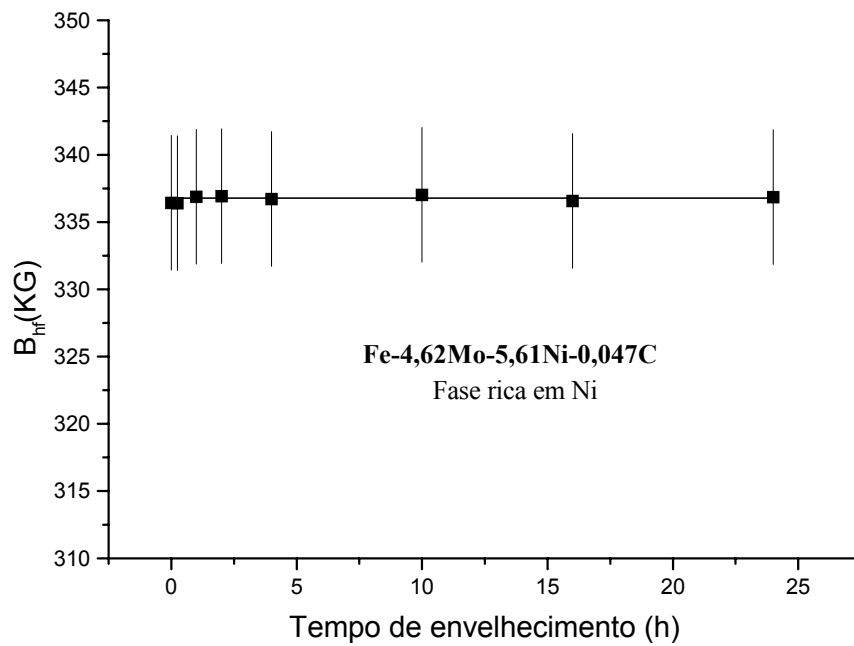


Fig.41 - Variação da distribuição do campo hiperfino com o tempo de envelhecimento da liga com Ni.

Portanto, a análise Mössbauer da liga com Ni confirma os resultados de H_c e B_s obtidos por SOUZA [16], e os resultados de difração de Raio-X. O Ni acelera a precipitação

CAPÍTULO V

CONCLUSSÕES

Foram analisadas as variações de propriedades magnéticas e de dureza mecânica, durante o envelhecimento de três ligas: Fe-3,03Mo-0,056C, Fe-5,2Mo-0,063C e Fe-4,62Mo-5,61Ni-0,047C. Também foram analisadas as precipitações durante o tratamento térmico, através de difração de Raio-X e análise Mössbauer. Os resultados permitem concluir que:

1 – Na liga Fe-3,03Mo-0,056C não houve precipitação, logo não houve endurecimentos magnético e mecânico.

2 – Na liga Fe-5,2Mo-0,063C, entre 3 e 12 horas, ocorreu a precipitação das fases $\lambda(\text{Fe}_2\text{Mo})$ e M_6C ou Fe_2MoC . Neste período houve endurecimento magnético e mecânico da liga e estas fases foram responsáveis por estes endurecimentos. Após 12 horas a força coercitiva e a dureza mecânica permaneceram constantes, indicando a saturação da precipitação, fato confirmado pelo raio-X e pelo espectro Mössbauer.

3 – O aumento de Mo fez aumentar o valor de H_c , e a adição de Ni aumentou ainda mais este valor.

4 – Foi confirmado que o Ni diminui a dureza mecânica da liga Fe-4,62Mo-5,61Ni-0,047C. Além disto constatou-se que o Ni acelera a cinética de precipitação, e provoca variações nas propriedades magnéticas da liga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – CHIKAZUMI - 1964
Physics of Magnetism, New York, John Willey & Sons.
- [2] – ASHCROFT, L. and MERMIN, N. D. – 1976
Solid State Physics, Philadelphia, Saunders College Publishing
- [3] – REITZ, J. R. , MILFORD, F. J. and CHRISTY, R. W. – 1988
Fundamentos Eletromagnéticos, 3^a ed. – RJ – Ed. Campos.
- [4] - TAVARES, S. S. M - 1997
Tese de Doutorado - COPPE – UFRJ.
- [5] – SOLYMAR, L. And WALSH, D. – 1993
Lectures on the Electrical Properties of Materials, 5^a ed. – Oxford – Oxford Science Publication.
- [6] - NESBITT, E. M. - 1973
Rare Earth Permanent Magnets - Academic Press, New York
- [7] - TEODÓSIO, J. R. *et al.* - 1994
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 137 (103 - 106).
- [8] - TIEFEL, T. H. *et al.* - 1981
J. Appl. Phys. - 52 (3) - (2503 - 2505).
- [9] - ABREU, H. F. G. - 1998
Tese de Doutorado - COPPE – UFRJ.
- [10] - MAGAT, E. M. *et al.* - 1981
Física Metalov Metaloved - T5 - N6 - (1075 - 1080).
- [11] - LUJINSKAIA *et al.* - 1984
Fis. Metalav Metaloved - vol 57 - 4 - (821 - 824).
- [12] - BRAID, A.A. - 1999
Tese de Doutorado - COPPE – UFRJ.
- [13] - MIYAZAKI, T. *et al.* - 1980
Acta Metallurgica - vol. 28 - (1143 - 1153).
- [14] - BRAID, A. A. *et al.* - 2000
Scripta Materialia 42 - (711 - 714).
- [15] - TEODÓSIO, J. R. *et al.* - 1998
Scripta Materialia 39 (1003 – 1008)

- [16] - SOUZA, M. C. L. - 2001
Tese de Doutorado - COPPE – UFRJ.
- [17] - AARONSO, H. J. *et al.* - 1990
Metallurgical Transactions A - 21A - June - (1413 - 1432).
- [18] – RAYNOR, G.V. *et al.* – 1984
International Metals Reviews, vol. 29(5) – (329 – 375)
- [19] – WERTHEIM, G.W. – 1968
Mössbauer Effect: Principles e Aplications, Academic Press Inc., N. York.
- [20] – VINCZE, I. *et al.* – 1973
Journal of Physics F: Metal. Phys., vol. 3, pp.647.
- [21] – NESBITT, E. A. e WERNICK, J. H. – 1973
Rare Earth Permanent Magnets, Academic Press Inc., N. York.
- [22] – N.N.GREENWOOD e T.C.GIBB – 1971
Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd. London.

APÊNDICE I

Esses dados foram retirados da tese de Doutorado de SOUZA, M.C.L. [16].

Tabela I.1- Propriedades magnéticas da liga Fe-4,62%Mo-5,61%Ni-0,047%C envelhecidas a 660°C.

Tempo de envelhecimento (horas)	Hc (Oe)	Bs (Gauss)
0	322,4	21061,1
¼	349,1	20701,1
1	368,8	20505,5
4	369,6	20486,0
10	371,8	20446,8
16	373,9	19413,3

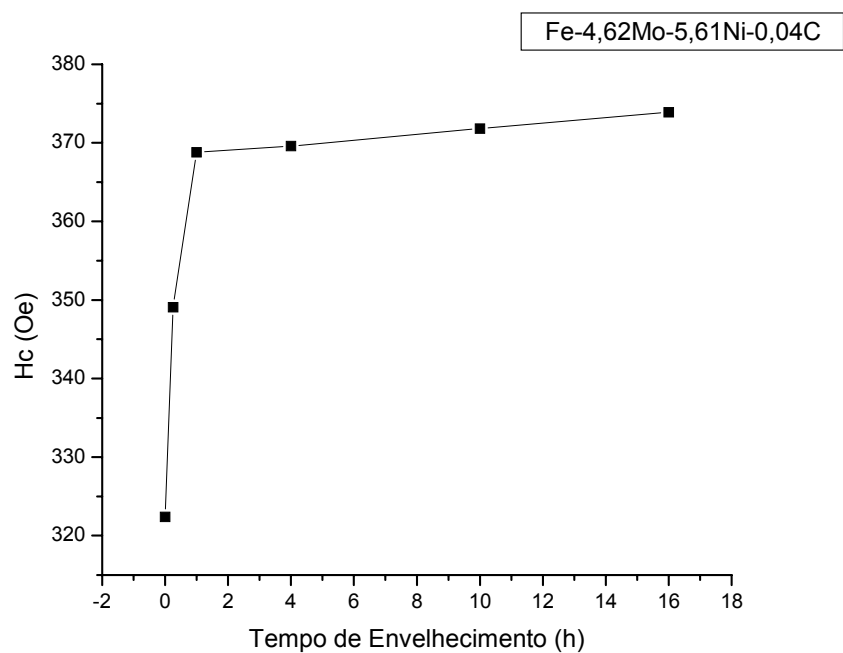


Figura I.1- Variação de Hc com o tempo de envelhecimento magnético a 660°C.

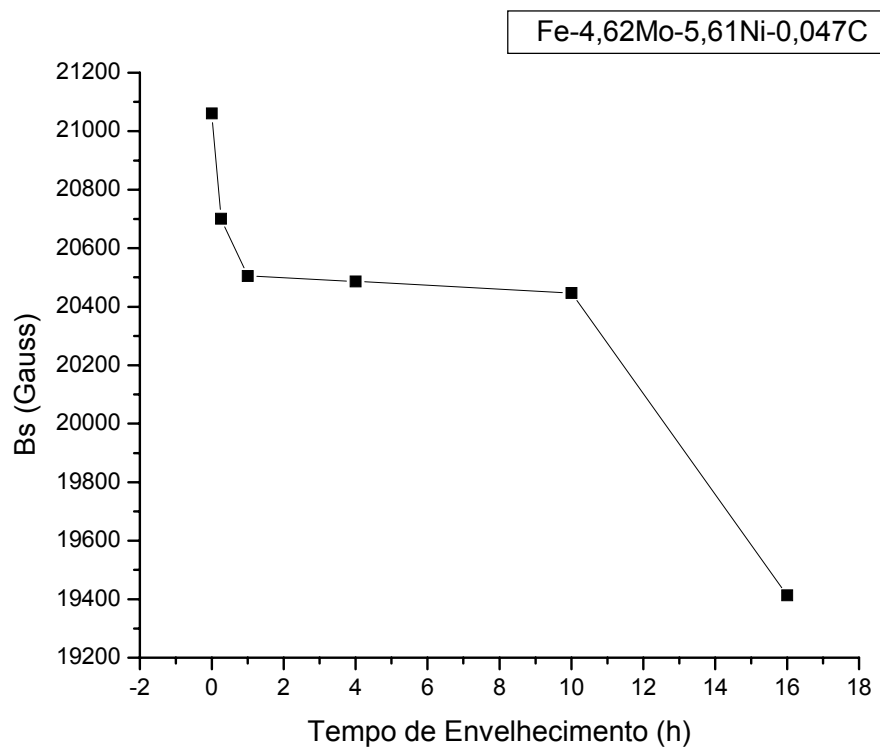


Figura I.2- Variação de Bs com o tempo de envelhecimento magnético a 660°C.