



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFAEL FRANCO FERREIRA

**ESTUDO DA LIGA MAGNÉTICA “ALNICO” SINTETIZADO
NA FORMA DE NANOPLACAS**

Maringá, Março/2016



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFAEL FRANCO FERREIRA

**ESTUDO DA LIGA MAGNÉTICA “ALNICO” SINTETIZADO
NA FORMA DE NANOPLACAS**

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Coorientador: Dr. Valdecir Biondo

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Março/2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

F383e Ferreira, Rafael Franco
Estudo da liga magnética "Alnico" sintetizado na forma de nanoplacas / Rafael Franco Ferreira. -- Maringá, 2016.
110 f.: il. col. figs. tabs.
Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.
Co-orientador: Prof. Dr. Valdecir Biondo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física, 2016.
1. Imãs permanentes. 2. Alnico 2. 3. Alnico 5. Nanoplacas. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Biondo, Valdecir, orient. III. Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física. IV. Título.

CDD 22.ed. 538.4

MRP-003516

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar força nos momentos difíceis.

A minha família, Pedro e Vani e meus irmãos Pedro Henrique e Vinicius, pelo apoio, amor e dedicação em todos os momentos da minha vida.

A minha esposa Mirtha Amanda pela paciência nas horas difíceis e o amor e dedicação.

A meu orientador, professor Dr. Andrea Paesano Jr. pela paciência e conhecimentos transmitidos.

Ao meu coorientador, Dr. Valdecir Biondo, pela paciência, conhecimentos transmitidos, pela confiança e dedicação a minha pessoa, pelas quais, nada disso seria possível.

Aos amigos do grupo de materiais especiais da UEM e a todos outros amigos do curso.

Aos amigos da Republica Kanta Galo que sempre estiveram do meu lado.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida pelo período de 2014 a 2016.

MUITO OBRIGADO A TODOS!

Sumário

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	11
RESUMO	12
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA / MOTIVAÇÃO	16
2.1 NANOTECNOLOGIA.....	16
2.1.1 EFEITOS DA ESCALA NANOMÉTRICA	16
2.1.2 ÁREA SUPERFICIAL NOS MATERIAIS NONOMÉTRICOS	17
2.1.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS AFETADAS PELA NANOESCALA	18
2.1.4 PROCESSOS DE SÍNTESES DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS ..	19
2.1.5 MOAGEM DE ALTA ENERGIA	19
2.2 PROPRIEDADES (MAIS IMPORTANTES) DE UM ÍMÃ	24
2.2.1 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA.....	27
2.2.2 ANISOTROPIA DE FORMA	30
2.2.3 COERCIVIDADE DE UM ÍMÃ.....	32
2.3 O ÍMÃ PERMANENTE DE ALNICO	35
2.3.1 A MICROESTRUTURA DO ALNICO.....	36
2.3.2 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS NA LIGA DE ALNICO	39
2.3.3 TRATAMENTO TÉRMICO DA LIGA DE ALNICO.....	40
2.3.4 PESQUISAS RECENTES DA LIGA DE ALNICO.....	42
2.4 MOTIVAÇÃO.....	44
3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	46
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
3.1.1 MOAGEM DAS AMOSTRAS	46
3.1.2 PASTILHAMENTO DAS AMOSTRAS	48
3.1.3 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS.....	49
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	50
3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	50
3.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	51

3.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	53
3.2.4	MAGNETIZAÇÃO.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O ALNICO 2	55
4.1.1	MOAGEM DO ALNICO 2 – SECO E ÚMIDA (DRX).....	55
4.1.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	57
4.1.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	61
4.1.4	MAGNETIZAÇÃO.....	62
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO PADRÃO DO ALNICO 2 – PÓ E PASTILHA	63
4.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	63
4.2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	64
4.2.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBUER	67
4.2.4	MAGNETIZAÇÃO.....	67
4.3	ESTUDO DO ALNICO 2 SOB VARIAS TEMPERATURAS DE SOLUBILIZAÇÃO	71
4.3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	71
4.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	77
4.3.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	79
4.3.4	MAGNETIZAÇÃO.....	79
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O ALNICO 5	81
4.4.1	MOAGEM DO ALNICO 5 – SECO E ÚMIDA (DRX).....	81
4.4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	82
4.4.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	86
4.4.4	MAGNETIZAÇÃO.....	86
4.5	TRATAMENTO TÉRMICO PADRÃO DO ALNICO 5 – PÓ E PASTILHA	87
4.5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	87
4.5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	89
4.5.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	91
4.5.4	MAGNETIZAÇÃO.....	92
4.6	ESTUDO DO ALNICO 5 SOB VÁRIAS TEMPERATURAS DE SOLUBILIZAÇÃO	95
4.6.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	95

4.6.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-MEV	101
4.6.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	103
4.6.4	MAGNETIZAÇÃO	103
4.7	DISCUSSÕES ADICIONAIS PARA O ALNICO 2 E 5.....	105
5	CONCLUSÕES	106
	BIBLIOGRAFIA	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Gráfico demonstrando a mudança do momento magnético de um cluster de átomos de níquel em função do seu tamanho [18].	18
Figura 2.2- Esquema mostrando os dois tipos de métodos para a fabricação de materiais nanoestruturados [7].	19
Figura 2.3- Típica curva de histerese, com representação da remanência, coercividade, saturação e máximo produto-energia [34].	25
Figura 2.4 -Desenvolvimento dos ímãs permanentes durante o século XX [36].	27
Figura 2.5- Direção preferencial do cristal [100], e os ângulos de saturação e do campo aplicado [32].	29
Figura 2.6- Dipolos magnéticos não compensados em um material magnético. Na figura (a) mostra-se os momentos magnéticos do material que se cancelam; já na figura (b), na superfície não há um cancelamento desses momentos, então surge um campo desmagnetizante no material.	31
Figura 2.7- Razão entre o campo coercivo experimental e o campo coercivo teórico (campo de nucleação) dos ímãs permanentes desenvolvidos desde 1950 [38].	33
Figura 2.8- Gráfico demonstrando a dependência da coercividade com o tamanho do grão [6].	34
Figura 2.9- Desenvolvimento da coercividade dos ímãs permanentes durante o século XX [36].	34
Figura 2.10- Imagens do HAADF STEM e esquema morfológico da fase $\alpha 1$ e $\alpha 2$ de diferentes ligas de Alnico: (a) Alnico 5-7 na transversal;(b) Alnico 5-7 na longitudinal;(c) modelo da fase $\alpha 1$ no Alnico 5-7;(d) Alnico 8 na transversal; (e) Alnico 8 na longitudinal; (f) modelo da fase $\alpha 1$ no Alnico 8; (g) Alnico 9 na transversal; (h) Alnico 9 na longitudinal; (i) modelo da fase $\alpha 1$ no Alnico 9 [1].	37
Figura 2.11- Espectroscopia Mössbauer das amostras de Alnico 2 e Alnico 5 [46].	38
Figura 2.12- Mapa de domínios do Alnico [1].	40
Figura 2.13- Diagrama de fases da liga de Alnico [51].	41
Figura 3.1- Foto do moinho utilizado nos processos de moagem.	48
Figura 3.2- Exemplo de uma amostra pastilhada nesse trabalho.	48
Figura 3.3- Digrama demonstrando como foi feito o tratamento térmico das amostras de Alnico 2 e Alnico 5.	49

Figura 3.4- Forno tubular utilizado no preparo das amostras. Na mesma figura é possível ver o cilindro de hidrogênio utilizado e o aparato de fluxo contínuo.	50
Figura 3.5- Representação do equipamento utilizados para a caracterização da espectroscopia Mössbauer.....	51
Figura 3.6- Microscópio de varredura eletrônico utilizado neste trabalho.	53
Figura 4.1- Evolução da moagem à seco para os precursores do Alnico 2.	56
Figura 4.2- Amostra de Alnico 2 processado MP, com seus picos correspondendo à uma estrutura ccc.....	57
Figura 4.3- Precursores do Alnico 2 MSP.....	58
Figura 4.4- Precursores do Alnico 2 com 6 horas de moagem. Na figura (a) temos uma magnificação de 100 e na figura (b) temos uma magnificação de 1000.	59
Figura 4.5 - Precursores do Alnico 2 feitos com MP. Na figura (a) vê-se uma magnificação de 1000, na figura (b) uma magnificação 20000, na figura.	60
Figura 4.6- Espectro Mössbauer de uma amostra dos precursores do Alnico 2 feito com MP.	61
Figura 4.7- Curva de histerese do Alnico 2 feito sob MP.	62
Figura 4.8- Difratoograma do Alnico 2 em forma de pó-TP.....	63
Figura 4.9- Difratoograma do Alnico 2 em forma de pastilha – TP.....	63
Figura 4.10- Amostra em pó de Alnico 2 TP. Na figura (a) mostra-se uma magnificação de 1000, na figura (b) magnificação de 10000.....	65
Figura 4.11- Amostra em pastilha de Alnico 2 TP. Na figura (a) observa-se a magnificação de 5000, na figura (b) magnificação de 20000.....	66
Figura 4.12- Espectroscopia Mössbauer do Alnico 2 TP em pó.	67
Figura 4.13- Amostra de Alnico 2 em pastilha, medida de forma paralela ao plano da amostra, processada com MP e TP.	68
Figura 4.14- Amostra de Alnico 2 em pastilha, medida de forma perpendicular ao plano da amostra, processada com MP e TP.....	69
Figura 4.15- Amostra de Alnico 2 em pastilha, processada com somente com moagem a seco e TP.	69
Figura 4.16- Amostra de Alnico 2 adquirida comercialmente.	70
Figura 4.17- Amostra de Alnico 2 em pó solubilizado a 1200°C.....	71
Figura 4.18- Amostra de Alnico 2 em pó solubilizado a 1150°C.....	72
Figura 4.19- Amostra de Alnico 2 em pó solubilizado a 1100°C.....	72

Figura 4.20- Amostra de Alnico 2 em pó solubilizado a 1100°C com resfriamento rápido após a solubilização (quenching).....	73
Figura 4.21- Gráfico mostrando a porcentagem de aparecimento da fase α nas amostras de Alnico 2 após diferentes temperaturas de solubilização.....	74
Figura 4.22- Alnico 2 pastilhado e solubilização 1200°C.....	75
Figura 4.23-Alnico 2 pastilhado e solubilizado 1150°C.....	75
Figura 4.24-Alnico 2 pastilhado e solubilizado a 1100°C.....	76
Figura 4.25-Alnico 2 pastilhado solubilizado a 1100°C, com resfriamento rápido após a solubilização (quenching).....	76
Figura 4.26- Amostra em pastilha de Alnico 2 solubilizada a 1100°C. Na figura (a) observa-se a magnificação de 1000, na figura (b) magnificação de 5000.....	78
Figura 4.27- Espectro Mössbauer da amostra solubilizada a 1100°C.....	79
Figura 4.28- Amostra de Alnico 2 em pastilha, processada MP, e tratamento térmico de 1100°C.....	80
Figura 4.29-Amostra de Alnico 2 em pastilha, processada MP e tratamento térmico de 1100°C, seguido de resfriamento rápido (quenching).....	80
Figura 4.30-Evolução da moagem a seco do Alnico 5.....	81
Figura 4.31-Difratograma do Alnico 5 depois da moagem úmida.....	82
Figura 4.32- Precusores do Alnico 5 sem processamento (MSP).....	83
Figura 4.33- Precusores do Alnico 5 com uma moagem a seco de 6 horas. Na figura (a) vê-se uma magnificação de 100, e na figura (b) uma magnificação de 1000.....	84
Figura 4.34- Precusores do Alnico 5 processado a MP. Na figura (a) é possível ver uma magnificação de 1000, na figura (b) magnificação 10000.....	85
Figura 4.35- Espectro Mössbauer do Alnico 5-MP.....	86
Figura 4.36- Amostra de Alnico 5 em pó, processada sob MP.....	87
Figura 4.37- Alnico 5 em pó TP.....	88
Figura 4.38- Alnico 5 em pastilha tratada termicamente TP.....	88
Figura 4.39- Amostra em pó de Alnico 5 TP. Na figura (a) observa-se a magnificação de 1000, na figura (b) magnificação de 10000.....	90
Figura 4.40- Amostra em pastilha de Alnico 5 TP. Na figura (a) observa-se a magnificação de 1000, na figura (b) magnificação de 10000.....	91
Figura 4.41- Espectroscopia Mössbauer do Alnico 5 TP em pó.....	92
Figura 4.42- Amostra de Alnico 5 em pastilha, medida de forma paralela ao plano da amostra, processada com MP, e tratamento TP.....	93

Figura 4.43-Amostra de Alnico 5 em pastilha, medida de forma perpendicular ao plano da amostra, processada com MP, e tratamento TP.....	93
Figura 4.44-Amostra de Alnico 5 em pastilha, processada com moagem a seco, e tratamento TP.	94
Figura 4.45-Amostra de Alnico 5 comercial.	94
Figura 4.46- Alnico 5 em pó solubilizado a 1200°C.	96
Figura 4.47-Alnico 5 em pó solubilizado a 1150°C.	96
Figura 4.48-Alnico 5 em pó solubilizado a 1100°C.	97
Figura 4.49-Alnico 5 em pó solubilizado a 1100°C com resfriamento rápido após a solubilização (quenching).....	97
Figura 4.50-Gráfico mostrando a porcentagem de fase α conforme varia a temperatura de solubilização.	98
Figura 4.51-Alnico 5 pastilhado e solubilizado 1200°C.....	99
Figura 4.52-Alnico 5 em pastilha e solubilizado a 1150°C.	99
Figura 4.53-Alnico 5 em pastilha e solubilizado a 1100°C.	100
Figura 4.54- Alnico 5 em pastilha e solubilizado a 1100°C e resfriado rapidamente (quenching).	100
Figura 4.55- Amostra em pastilha de Alnico 5 solubilizada a 1100°C. Na figura (a) observa-se a magnificação de 1200, na figura (b) magnificação de 5000.....	102
Figura 4.56- Espectro Mössbauer de uma amostra de Alnico 5 solubilizada a 1100°C.....	103
Figura 4.57-Amostra de Alnico 5 em pastilha, processada com MP, e tratamento térmico (1100-820-600).	104
Figura 4.58-Amostra de Alnico 5 em pastilha, processada com MP, e tratamento térmico (1100-820-600), com resfriamento rápido (quenching).	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades magnéticas e composições químicas do imã de Alnico segundo a <i>MMPA Standart (Magnetic Materials Producers Association)</i> [41].	35
Tabela 3.1- Tabela indicando os precursores utilizados.....	46
Tabela 3.2- Condições da Moagem de alta energia.....	47
Tabela 4.1— Parâmetros de magnetização.	70
Tabela 4.2- Parâmetros retirados após o refinamento Rietveld dos difratogramas do Alnico 2 em pó.	73
Tabela 4.3- Parâmetros retirados após o refinamento Rietveld dos difratogramas do Alnico 2 em pastilhas.	77
Tabela 4.4-Parâmetros da magnetização do Alnico 5.	95
Tabela 4.5-Parâmetros de rede do Alnico 5 sob várias solubilizações.....	98
Tabela 4.6-Parâmetros de rede do Alnico 5 pastilhado em várias solubilizações.....	101

RESUMO

Nanoestruturas de Alnico foram preparadas através de uma combinação de moagens de alta-energia, seca e úmida, da mistura dos pós metálicos de Fe, Co, Ni, Al e Cu. Pastilhas foram preparadas prensando-se o material como-moído e depois foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. As amostras como-moídas e tratadas termicamente foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura e técnicas de magnetização. O material como-moído revelou uma estrutura cubica de face centrada e a morfologia de nanoplacas, com alta razão de aspecto. Com o tratamento térmico, a estrutura cristalina transformou-se majoritariamente em cubica de corpo centrado, característica do Alnico, mas mantendo a morfologia de nanoplacas sobrepostas perpendicularmente a direção de compactação. As amostras revelaram um campo coercivo e um campo de saturação inferior e superior, respectivamente, do que as amostras de Alnico comercial.

Palavra-chave: Imãs permanentes, Alnico 2, Alnico 5, Nanoplacas.

ABSTRACTS

Nanostructured Alnico was prepared by a combination of dry and wet high-energy millings of a mixture of Fe, Co, Ni, Al and Cu powders. Rounded pellets were made by compacting the as-milled powder and then submitting it to thermal treatments at different temperatures. The as-milled and as-annealed samples were characterized by X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy and magnetization techniques. The as-milled material revealed a face-centered cubic structure and nanoplate morphology, with a high aspect ratio and planar magnetization. The heat treatment transformed the crystalline structure mostly to body centered cubic, which is characteristic of Alnico at room temperature, with a microstructure made of nanoplates overlaid perpendicularly to the compaction direction. They revealed a coercive field and a saturation magnetization lower and higher, respectively, than that of alnico commercial samples.

Keywords: Permanent magnet, Alnico 2, Alnico 5, Nanoplates.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais magnéticos são umas das bases da tecnologia atual. Entre eles, estão os que são utilizados para a fabricação dos denominados ímãs permanentes, tais como algumas ferritas, os super ímãs de terras-raras e a liga metálica Alnico. Ímãs permanentes com base neodímio (terra raras), são muito usados em microfones, motores, geradores, entre outros. Entretanto a temperatura de funcionamento desses ímãs geralmente não passa de 180°C; este fato, associado ao alto custo das terras raras, são fatores motivadores para a busca por ímãs permanentes livres destes elementos [1]. Outro fator importante leva em conta as intensas pesquisas em tecnologias de geração de eletricidade, como a energia eólica, trazendo a necessidade de investimento em maiores pesquisas na busca de ímãs baratos e de alta performance [2]. Neste sentido, os denominados “ímãs de Alnico” – liga que contem Fe, Co, Ni, Al e Cu – estão entre os materiais magnéticos mais antigos e representam uma possível substituição dos ímãs de terras raras, devido ao seu baixo custo e elevada temperatura de trabalho, acima de 400°C. Além destas vantagens, a liga de Alnico também possui um alto campo remanente; porém, o grande vilão da liga é a sua coercividade que é muito baixa comparada aos outros ímãs, o que torna o ímã de Alnico o mais fácil de se desmagnetizar.

O campo coercivo de um material consiste na combinação das anisotropias magnetocristalina com a anisotropia de forma. A anisotropia de forma é uma propriedade extrínseca do material e está relacionado a sua microestrutura [3, 4, 5]. Nos primeiros estudos em materiais nanoestruturados, ferro e ferrimagnéticos, percebeu-se uma forte dependência do campo coercivo do material, com a diminuição do tamanho das partículas [6, 7]. Pensando nisso, optou-se por construir um ímã de Alnico com os precursores em forma de nanoplacas que, se dispostos de forma organizada, poderia trazer uma anisotropia a mais e, desta forma, melhorar a performance do ímã permanente de Alnico.

Nanoplacas são materiais com apenas uma de suas 3 dimensões inserida na chamada “escala nano”, i.e., possuindo uma espessura ultrafina formando uma nanofolha, nanochapa ou outra forma (nano) achatada qualquer. A escala nanométrica é geralmente aceita como aquela situada no intervalo de 1 a 100 nm, e as estruturas que possuem estas dimensões mostram propriedades diferenciadas daquelas apresentadas na escala macro e, por isto, possuem um potencial de aplicação muito amplo na tecnologia atual [8, 9, 10].

Um dos métodos disponíveis de preparação de nanopartículas é a moagem de alta energia, com o diferencial de ser esta técnica uma forma simples e barata de obtenção das mesmas [11, 12]. Neste trabalho foi utilizada a moagem de alta energia a seco combinada com a moagem de alta energia em meio úmido, sendo o caráter “úmido” advindo do uso de “agentes controladores de processo (ACP)” líquidos (como o etanol), pois sabe-se, por pesquisas anteriores deste e de outros grupos [7, 13, 14], ser este processamento com ACP líquido muito eficiente na produção de partículas metálicas de forma achatada.

Dois tipos de “Alnico” foram investigados, o 2 – isotrópico, de fórmula química Al-10%, Ni-19%, Co-13%, Cu-3%, Fe-55%, e o 5 – anisotrópico, de fórmula química Al-8%, Ni-14%, Co-24%, Cu-3%, Fe-51%. Eles foram preparados por moagem de alta energia, prensados na forma de pastilha ou deixados na forma de pó, seguido de tratamento térmico padrão ou outros que se achou necessário como atividade exploratória. Na pastilha, procurou-se fazer com que as nanochapas ficassem dispostas de forma homogênea umas em cima das outras, de forma a introduzir uma nova anisotropia ao material volumétrico.

Os materiais assim produzidos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, e quanto às propriedades hiperfinas/magnéticas, por espectroscopia Mössbauer no ferro e magnetometria.

Com a finalidade de dar subsídios ao leitor desta dissertação, uma revisão dos pontos centrais deste documento e dos principais trabalhos reportados na literatura é feita no Capítulo 2, onde também se faz uma síntese sobre nanotecnologia e, ainda, é colocado um resumo sobre a moagem de alta energia (seca e úmida). Na sequência deste mesmo capítulo, discorre-se sobre as propriedades mais importantes de um ímã permanente e as anisotropias relacionadas, para em seguida, no Capítulo 3, se fazer uma revisão mais abrangente sobre o ímã permanente de Alnico, tema deste trabalho. Um detalhamento dos procedimentos experimentais, ou seja, das técnicas de preparação das amostras, dos precursores utilizados e das caracterizações e equipamentos empregados para realizá-las é apresentada no Capítulo 4.

Os principais resultados obtidos no estudo realizado, bem como a discussão relativa aos mesmos, são mostrados no Capítulo 5, separados para as duas classes de Alnico estudadas (2 e 5) e por técnica de caracterização. Finalizando, as diversas conclusões que se pode tirar deste estudo estão dispostas no Capítulo 6.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA / MOTIVAÇÃO

2.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia tem sido definida como a manipulação da matéria em uma escala muito pequena, da ordem de nanômetro (10^{-9}m) [3]. “Nano” é o prefixo denotado nessa ordem de grandeza de comprimento, ou seja, se trata da bilionésima parte de um metro. Porém, esta definição de nanopartícula muda dependendo dos materiais envolvidos, do campo de estudo e da sua aplicação. Em uma definição mais ampla, seria considerado nanopartículas as partículas de tamanho menor que 100 nm em alguma de suas 3 dimensões, escala onde as propriedades físicas dos materiais sólidos alteram-se drasticamente. As características fundamentais das nanopartículas são, em relação as propriedades dos materiais, o tamanho, o diâmetro e a sua forma, características essas que influenciam as propriedades dos materiais [3, 4, 5, 6].

Os dois efeitos responsáveis pelo fato de os nanomateriais se comportarem de forma significativamente diferente de materiais massivos são: efeito de superfície e efeito quânticos [4]. A razão entre a área de superfície e o volume do aglomerado de átomos afeta tanto as propriedades destas partículas considerados de modo isolados quanto a sua reatividade com outros sistemas [5], pois os átomos que se encontram na superfície possuem uma vizinhança bem diferente dos átomos do interior da nanopartícula.

A relação conhecida como razão de aspecto (RA) de uma nanopartícula, é um parâmetro muito importante na classificação das nanoestruturas e se obtém fazendo a razão entre a dimensão mais longa pela menor [5].

2.1.1 EFEITOS DA ESCALA NANOMÉTRICA

A escala de tamanho presentes em sistemas nanométricos influenciam diretamente a estrutura de banda de energia do material, que levam a efeitos que são denominados confinamento quântico. Ao se considerar o modelo do elétron livre, é conhecido que as energias dos estados eletrônicos dependem de $1/L^2$, onde L é a dimensão do sistema em uma direção particular; o espaçamento entre os níveis de energia varia conforme $1/L^2$. Pode-se simular o comportamento de um sólido como uma molécula gigante, i.e: imagine um átomo de um sólido

qualquer que componha somente um elemento químico, e aos poucos vai se adicionando átomos iguais a esse sólido, conforme isso acontece os orbitais moleculares¹ (MO) ficam mais próximos. Assim, a depender do número de átomos no sólido (portanto, da escala de comprimento), as propriedades serão substancialmente diferentes em um material tipo *bulk*² quando comparado a um material que esteja na escala nanométrica, pois as energias dos estados eletrônicos serão muito diferentes. Então conforme o sistema diminui, as bandas de energias permitidas se tornam mais estreitas do que na forma de um sólido tipo *bulk*. Os elétrons em um sistema de dimensões reduzidas tendem a se comportar mais como o problema do “elétron na caixa”, fenômeno este chamado de confinamento quântico [6]. Por essas propriedades as nanopartículas possuem um vasto campo de aplicação, como catalise [7], e aplicações biomédicas [8].

2.1.2 ÁREA SUPERFICIAL NOS MATERIAIS NANOMÉTRICOS

Superfícies nanoestruturadas, como *cluster*, nanofios e filmes finos, possuem uma variedade de aplicações, tais como armazenamento de dados magnéticos, detecção de gás, entre outros [9]. Em uma visão de nível atômico, (i) uma superfície está em um estado insaturado³ na fronteira de um sólido (superfície do grão), (ii) os átomos, íons e moléculas de um sólido-não podem se difundir, mesmo se a energia de ativação necessária for bastante elevada. Por outro lado, o mesmo efeito de homogeneização da superfície não acontece em uma superfície de um líquido. Devido a estas duas características, as superfícies em sólidos apresentam propriedades únicas que não pode ser esperado de um sólido tipo *bulk*. Por essa razão, um número de propriedades únicas aparece em nanopartículas [3]. A anisotropia de superfície, cuja a conceituação foi descrita por Néel [10], surge porque os átomos localizados nessa região têm um número de ligações inferior aos átomos que estão em camadas mais internas, e ela está relacionada a mudança de orientação de magnetização à medida que a espessura do sólido vai diminuindo [5, 11, 12].

¹ Orbital molecular MO, é uma forma de ligação entre os átomos. A teoria dos MO considera que as funções de onda dos elétrons dos átomos individuais se combinam para formar funções de onda moleculares (orbitais moleculares como são conhecidos). Estes orbitais agora deslocalizados ao longo de toda a molécula.

² *Bulk* é também referido em português como materiais massivos.

³ Estado Insaturado significa que as ligações químicas, destes átomos (no caso os da superfície), não estão todas ligadas a outros átomos, quando um elemento tem todas as suas ligações químicas realizadas, se diz que os átomos estão saturados.

2.1.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS AFETADAS PELA NANOESCALA

A grande área superficial em relação ao volume nas nanoestruturas faz com que uma proporção substancial de átomos que possuem um acoplamento magnético diferente com os vizinhos leve a diferentes propriedades magnéticas. A Figura 2.1 apresenta os momentos magnéticos de nanopartículas de níquel como função do tamanho do *cluster* de átomos de níquel.

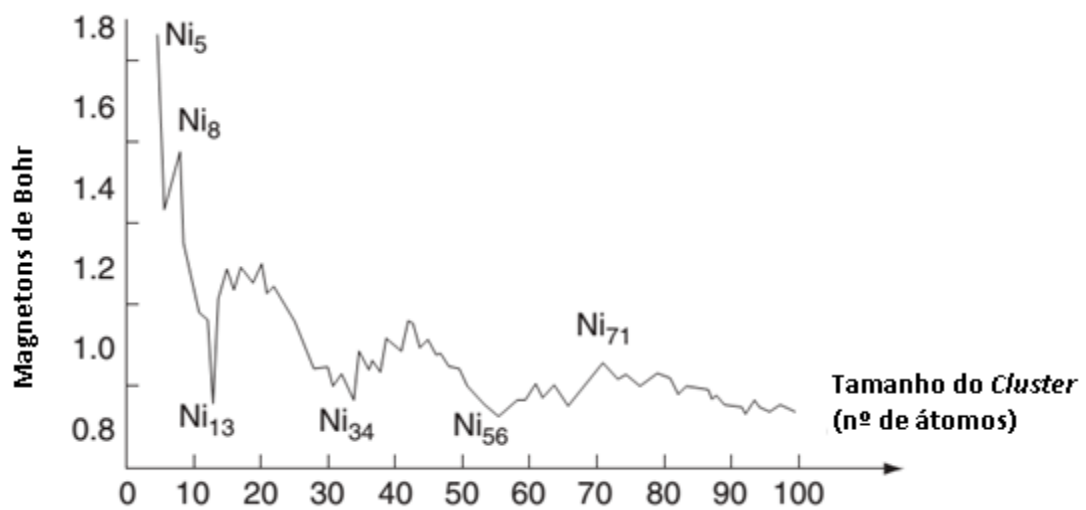


Figura 2.1- Gráfico demonstrando a mudança do momento magnético de um *cluster* de átomos de níquel em função do seu tamanho (adaptado da referência [6]).

Enquanto que os materiais massivos geralmente formam vários domínios magnéticos, nanopartículas magnéticas muito pequenas, abaixo de um determinado tamanho crítico, muitas vezes consistem de apenas um único domínio e exibem um fenômeno conhecido como superparamagnetismo; neste caso a coercividade magnética é substancialmente reduzida [11].

2.1.4 PROCESSOS DE SÍNTESES DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

É possível resumir os métodos de síntese dos materiais nanoestruturados em dois grupos: os métodos físicos e os métodos químicos. Os métodos físicos são conhecidos como *top-down* (de cima para baixo), porque parte de um bloco volumoso e, através de processos físicos, efetua-se uma decomposição estrutural desejada, ou seja, como estivesse “esculpindo” o material até a funcionalidade desejada. Os processos mais utilizados nesse grupo são a (i) litografia e (ii) moagem de alta energia. Por outro lado, os métodos químicos, conhecidos como *bottom-up* (de baixo para cima), primeiramente forma blocos de construção nanoestruturados para depois em seguida montá-los, sendo geralmente aplicados na criação de estruturas orgânicas, inorgânicas ou mesmo híbridas, a partir de reações químicas, [5, 14]. É possível ver um esquema geral desses métodos na Figura 2.2:

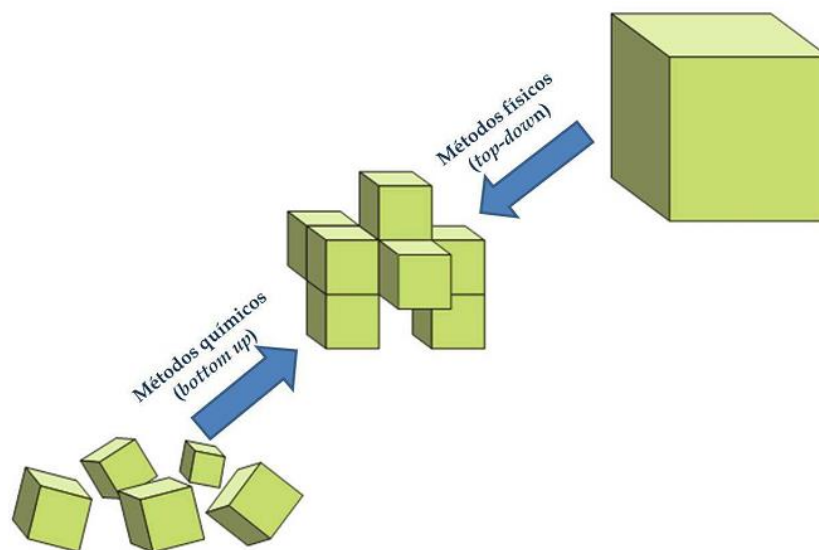


Figura 2.2- Esquema mostrando os dois tipos de métodos para a fabricação de materiais nanoestruturados [5].

2.1.5 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Um dos mais simples e eficazes métodos para a obtenção de nanopartículas é a moagem de alta energia (MAE), internacionalmente conhecida como *high energy ball milling*. Este processo foi desenvolvido no final da década de 60 pela *International Nickel Company*, e foi o

resultado de uma longa pesquisa para produzir uma superliga à base de níquel [5, 12]. A técnica, desde então, tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores.

No início do processo de moagem, as partículas frágeis são fragmentadas e as partículas dúcteis, como os metais, tornam-se achatadas por um processo de micro forjamento. De modo geral, as partículas sofrem fratura e, também, solda e ressolda, num processo repetitivo e intenso, que tende a refiná-las cada vez mais. A técnica também é capaz de sintetizar uma variedade de ligas no equilíbrio ou fora do equilíbrio [12]. A técnica de moagem de alta energia inicia-se com a mistura dos pós de elementos químicos puros ou previamente ligados, que são reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza e inseridos dentro de um recipiente (vaso de moagem, de paredes “duras”); por vezes, um agente de controle de processo é adicionado para prevenir ou minimizar a soldadura a frio das partículas de pó. O material é submetido a um movimento muito energético durante um tempo eficaz, até que alcance o estado sólido homogêneo necessário [5, 13]. O funcionamento do processo se deve ao fato de que, por vibração ou rotação, o vaso gera um número elevado de impactos e, desse modo, o material é prensado, soldado, fraturado e ressoldado, em um grande processo de transferência de energia [13].

2.1.5.1 NOMENCLATURA DOS TIPOS DE MOAGEM

A síntese mecânica de ligas (*mechanicall alloying-MA*) é um termo genérico para o processo em que pós de diferentes metais ou compostos são moídos conjuntamente, ocorrendo uma mistura em nível atômico de um material no outro até que, dependendo do tempo de moagem, seja obtido uma liga homogênea. Quando os pós misturados são uniformes (de mesma estequiometria), como metais puros, eventualmente, não ocorre o amálgama entre os pós precursores, e o procedimento é denominado simplesmente como uma moagem mecânica (*mechanicall milling-MM*). A destruição da ordem cristalina de longo alcance pela moagem de alta energia, produzindo um intermetálico desordenado (solução sólida) ou uma fase amorfa, tem sido denominada como “desordenamento mecânico” (*mechanicall disordering- MD*). A vantagem da MM e MD sobre a MA, é que, uma vez que o pó a ser moído já esteja homogêneo, somente a redução do tamanho da partícula e outras transformações podem ser induzidas mecanicamente, necessitando de um tempo de processamento menor. A moagem de reação (*reaction milling - RM*), é um processo de síntese mecânica de liga MA, acompanhado por uma

reação do estado sólido. Outra variação de moagem que é utilizada hoje em dia é a cryomilling, onde a operação de moagem é realizada em temperaturas criogênicas e os materiais a serem moídos, estão em um meio criogênico, como nitrogênio líquido [12]. As matérias primas utilizadas nas MA são pós puros (comercialmente disponíveis), que tem tamanho de partículas em intervalos de 1 – 200 μ m. Entretanto, o tamanho das partículas do pó não é uma questão muito crítica, bastando somente ser menores que as esferas da moagem [12]. Embora a moagem seja um procedimento muito simples, existe alguns parâmetros, como o tipo de moinho, vaso de moagem, esferas e entre outros, que podem interferir na moagem, ocasionando contaminação, reação química, maior ou menor redução de partículas e até mudança de fase do material [14].

2.1.5.2 TIPOS DE MOINHO

Diferentes tipos de moinhos podem ser utilizados para produzir pós mecanicamente moídos. Eles diferem pelos seu *designer*, capacidade, eficiência de moagem, entre outros, podendo ter arranjos adicionais como refrigeração e aquecimento. Alguns dos moinhos mais utilizados são:

- i. O Moinho Vibratório (*shaker*): Tem capacidade de 10-20g de pó e são mais utilizados em laboratórios de pesquisa. A versão mais comum do moinho, contém um frasco onde se coloca o pó e as esferas da moagem, que são submetidos a um movimento oscilatório lateral (movimento de vai e vem) muito energético, levando as esferas a colidirem entre si e com as paredes do recipiente. Esse moinho é classificado como sendo de alta energia.
- ii. O Moinho Planetário: É muito comum nos laboratórios de pesquisa. Neste tipo de moinho, o vaso de moagem realiza um movimento de rotação em torno do próprio eixo, enquanto está sobre um suporte na forma de um disco, que gira no sentido contrário, em um movimento de translação, daí vem seu nome planetário.
- iii. O Moinho *attritor*: É um moinho de bolas convencional, constituído por um tambor rotativo horizontal cheio com pequenas esferas de aço. A medida que o tambor gira, as esferas trituram as amostras [13, 14].

2.1.5.3 VASO DE MOAGEM

O material de que é feito o vaso de moagem é importante porque, devido ao impacto do meio de moagem sobre as paredes internas do recipiente, pode haver liberação de material que será incorporado ao pó, contaminando-o [12, 15].

2.1.5.4 ESFERAS DE MOAGEM

As esferas de moagem, geralmente são do mesmo material do vaso de moagem e, se possível, do pó a ser triturado a fim de evitar contaminação. A densidade das bolas de moagem é importante pois mais ou menos energia cinética é transferida, ao pó triturado em função deste parâmetro. O tamanho da esfera no meio de moagem também é um parâmetro significativo, pois representa uma maior ou menor transferência de energia para o pó.

2.1.5.5 CARGA DO VASO DE MOAGEM

O que se deseja é a transferência de energia das esferas ao pó no processo de moagem, então é necessário que as esferas e o pó movimentem-se livremente dentro do vaso de moagem. Assim, o preenchimento do vaso é bastante relevante para o sucesso do processo. O volume de esferas é geralmente maior do que do pó, porém a quantidade de volume de esferas e pó juntos não deve ultrapassar a metade⁴ do volume do vaso de moagem. Isso acontece porque é necessário espaço suficiente para que o pó e as esferas possam se movimentar e colidirem [5, 15].

2.1.5.6 RAZÃO MASSA DAS ESFERAS PELA MASSA DOS PÓS

A razão massa esfera/massa pó, ou simplesmente razão da carga (RC), é um dos mais importantes parâmetros da moagem de alta energia porque afeta diretamente o tempo de

⁴ Metade é uma quantidade aproximada. Basta que se tenha espaço suficiente.

moagem necessário para se alcançar os resultados desejados. A RC a ser aplicada é dependente da capacidade do moinho. Caso um moinho tipo *shaker* for utilizado, a razão RC necessária será baixa; caso seja um moinho *attritor*, uma elevada razão RC deve ser atribuída para se obter o mesmo resultado no mesmo intervalo de tempo. Um aumento na razão RC no sistema faz com que o número de colisões por unidade de tempo aumente, e por consequência o sistema se torna mais energético, podendo acarretar uma mudança de fase, e também uma maior contaminação do pó pelo vaso de moagem [12, 13, 16].

2.1.5.7 TEMPO DE MOAGEM

Geralmente, o tempo de moagem é função dos outros parâmetros pois quando estes são conhecidos é que se pode determinar o tempo ótimo de moagem para cada pó. Este tempo de moagem, geralmente, é escolhido de forma a se conseguir o equilíbrio entre fratura e a soldagem a frio das partículas do pó. Nesse sentido, o tempo de moagem depende do material a ser moído, do tipo de moinho, da intensidade (energia) da moagem, da razão RC e da temperatura. Quando a moagem é processada em tempos muito longos, há um risco de uma contaminação do material e um desgaste no equipamento, por outro lado, quando se tem um tempo muito curto, é necessário processar a moagem com uma intensidade maior, o que pode significar grande aquecimento do equipamento e do material [5, 12, 15].

2.1.5.8 ATMOSFERA DE MOAGEM

O maior efeito causado pela atmosfera de moagem refere-se à contaminação dos materiais processados pela moagem de alta energia. Deste modo, os pós são processados em vasos sob vácuo ou preenchidos com gases inertes (i.e., Ar e He) [15]. Por outro lado, pode-se utilizar alguma atmosfera reagente para que ocorra uma reação mecanoquímica; por exemplo, o emprego de N_2 induz a formação de nitretos. Por isso, a menos que seja desejável, a participação de moléculas de gases reagentes na mecanossíntese não deve ser empregada [15].

2.1.5.9 TEMPERATURA DA MOAGEM

A temperatura da moagem é outra variável importante na decisão sobre a constituição do pó moído, uma vez que o processo de difusão está envolvido na formação de uma liga, independente do fato do produto final ser uma solução sólida. Como os processos difusivos estão envolvidos na formação das fases cristalinas, de intermetálicos, de fases amorfas e na redução do tamanho de grãos, é esperado que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo sobre o processo [15].

2.1.5.10 ACP- AGENTES CONTROLADORES DO PROCESSO

As partículas, em forma de pó, soldam-se umas as outras a frio na MAE, especialmente se os materiais forem dúcteis, devido à elevada deformação plástica sofrida durante a moagem [16]. Um agente controlador do processo (ACP – também chamados de lubrificantes e surfactantes) é adicionado juntamente com os pós e as esferas durante a moagem para reduzir os efeitos da soldagem a frio. O mecanismo deste controle encontra-se na alteração da condição da superfície das partículas deformadas impedindo, ao recobrir a partícula, o contato direto dos pós. A moagem com ACP também é conhecida internacionalmente como moagem úmida (*wet milling* ou *wet grinding*). No trabalho de M. A. Ibrahim et al [17], utilizou-se a moagem úmida para fabricação de nanoplacas (*nanosheets*) dos pós de WS_2 e MoS_2 misturados com 1% do valor do peso dos pós com o etileno glicol puro. No artigo de Depika *et al* [18], foram produzidos nanofolhas de nitreto de boro usando-se benzoato de benzilo como lubrificante na moagem úmida. No artigo de N. G. Akdogan et al [19] foi mostrado a fabricação de nanoflocos (*nanoflake*) da liga dura magnética Nd-Fe-B pela MAE, utilizando-se heptano e ácido oleico como surfactantes.

2.2 PROPRIEDADES DE UM ÍMÃS PERMANENTES

Ímãs permanentes são geralmente caracterizados pela alta coercividade e a alta magnetização remanente. Porém, antes de proceder com a descrição dos parâmetros que determinam as propriedades magnéticas de um ímã, é preciso definir os parâmetros que são

usados para descrever estas propriedades. Empregando-se o sistema internacional de unidades (SI), pode-se escrever a densidade de fluxo magnético \vec{B} como função do campo magnético aplicado \vec{H} e da magnetização \vec{M} na equação 2.1

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.1)$$

A unidade de fluxo magnético \vec{B} no SI é o Tesla (T) (no cgs é o Gauss(G)), a unidade de campo magnético \vec{H} e magnetização \vec{M} é o Am^{-1} (no cgs é o Oe); μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e vale $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{T \cdot A}{m}$. Quando se plota em um gráfico a magnetização \vec{M} como função do campo aplicado \vec{H} é obtido um ciclo de histerese, mas é necessário deixar claro que a magnetização \vec{M} não é função exclusiva do campo magnético aplicado \vec{H} , mas também depende da direção e dos campos aplicados anteriormente [20, 21, 22]. Na Figura 2.3 tem-se uma típica curva de histerese. Inicialmente, se um campo magnético é aplicado no material, este campo deve ser grande o suficiente para saturá-lo⁵. Na curva de histerese da Figura 2.3, a saturação está representada pela letra A.

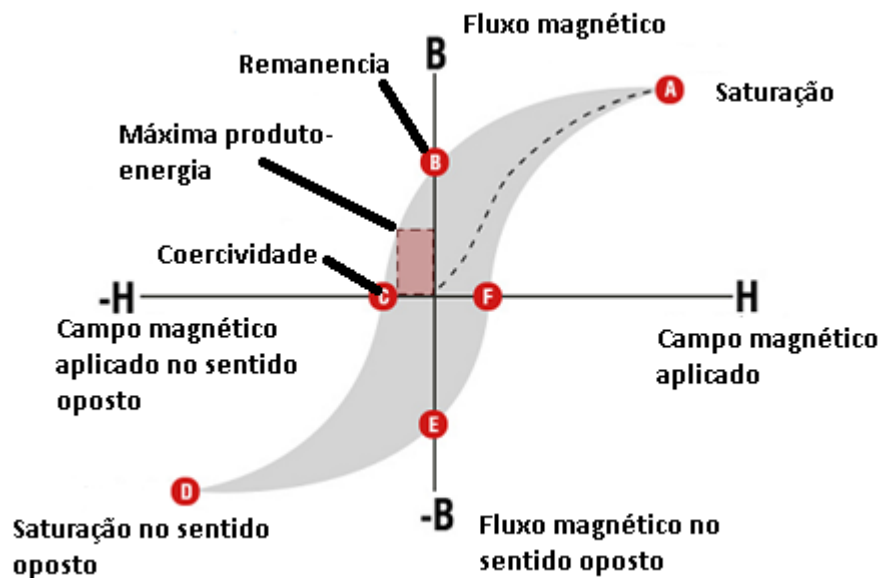


Figura 2.3- Típica curva de histerese, com representação da remanência, coercividade, saturação e máximo produto-energia (adaptado da referência [20]).

⁵ Aqui saturar, significa que todos os momentos magnéticos do material estão na mesma direção.

Quando o campo aplicado \vec{H} vai diminuindo até zero, existe uma magnetização residual (ou remanente) no material, representado pelo ponto B. Neste ponto, o campo magnético começa a ser aplicado na direção contrária, iniciando o processo de desmagnetização até que a magnetização (representado pelo eixo da ordenada de fluxo magnético) se torne zero. O ponto C tem o nome de campo coercivo, que é a capacidade do material resistir a desmagnetização. Se continuar a aplicação do campo magnético externo, novamente a material irá se saturar (ponto D), como aconteceu no ponto A, mas com sentidos dos momentos magnéticos opostos. Depois leva-se o campo magnético aplicado a zero, e novamente aparecerá a magnetização remanente, no ponto E. Aumentado o campo magnético, a curva passara pelo ponto F, que representa a coercividade, só que agora do lado oposto ao ponto C; aumentando o campo de novo esta curva chegará ao ponto A novamente. Deste ponto em diante, se aplicado o campo magnético em um sentido até a saturação e depois no sentido oposto novamente até a saturação, este ciclo sempre se repetirá.

A curva de histerese no segundo quadrante da Figura 2.3 tem o nome de curva de desmagnetização. Nesse segundo quadrante (e quarto quadrante) é possível medir uma propriedade de enorme importância de um ímã permanente: o máximo produto-energia $(BH)_{max}$, destacado na Figura 2.3. Essa propriedade representa o quanto de energia magnetoestática esse material armazena [21]. É possível calcular o valor da máxima produto-energia pela seguinte equação:

$$(BH)_{max} = \frac{M_{sat}^2}{4\mu_0} \quad (2.2)$$

A equação 2.2, fornece o valor para o máximo produto-energia, e está diretamente relacionado com a saturação do material. Na Figura 2.4 é possível se ter uma ideia da evolução do máximo produto-energia de um ímã no decorrer do século XX [22], e apresenta os valores nas duas unidades, no SI e no cgs.

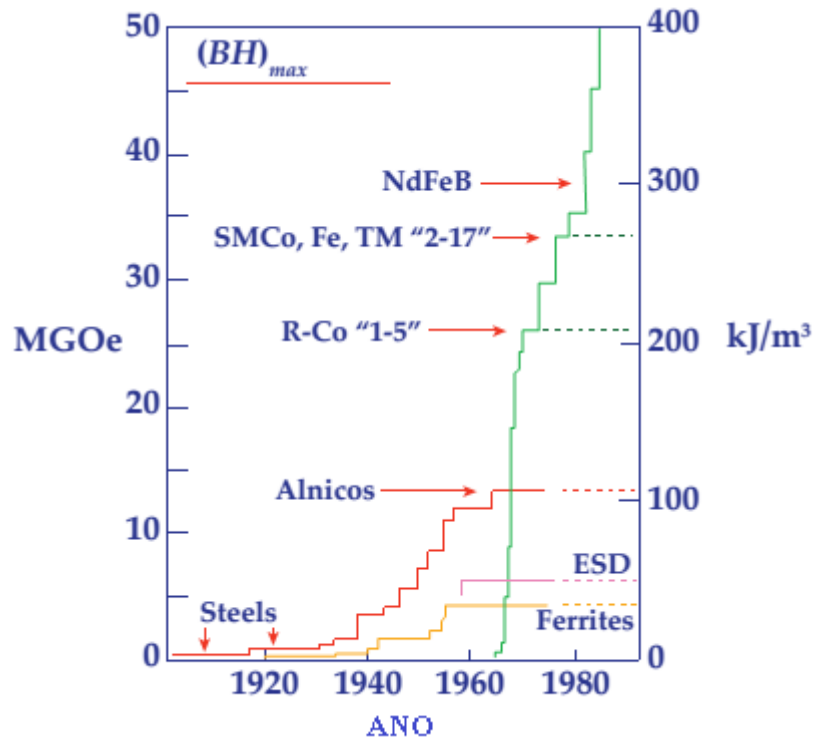


Figura 2.4 -Desenvolvimento dos ímãs permanentes durante o século XX (adaptado da referência [22]).

2.2.1 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

Os ímãs permanentes são fabricados de forma a buscar sempre melhorar suas propriedades magnéticas. Isto porque na maioria das aplicações somente é interessante o campo produzido em uma única direção. Uma maneira de conseguir essa melhoria é se a rede cristalina do material possui uma direção preferencial de magnetização de seus momentos magnéticos. Tal alinhamento de momentos magnéticos, na rede cristalina, é chamada de anisotropia magnetocristalina. Seja o seguinte caso, onde a energia de um momento $\vec{\mu}$ em um material, com magnetização \vec{M} , é dado pela equação (2.3) abaixo:

$$E = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{M} \rightarrow E = -\mu_0 \mu M \cos \theta \quad (2.3)$$

É possível observar que a energia é mínima quando o momento magnético e magnetização estão na mesma direção e sentido, e é máxima quando estão na mesma direção e sentidos contrários. A equação (2.3) pode ser utilizada para determinar um eixo preferencial em uma rede cristalina. Pode-se escrever a expressão (2.4) para a energia E da seguinte forma, usando-se uma identidade trigonométrica

$$E = -\mu_0\mu M \left(1 - 2\sin^2 \frac{\theta}{2}\right) \quad (2.4)$$

Desenvolvendo a equação (2.4), pode-se escreve-la da seguinte forma

$$E = -\mu_0\mu M + 2\mu_0\mu M \left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right)$$

$$E_K = 2\mu_0\mu M \left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right) \quad (2.5)$$

A equação (2.5) é chamada de energia de anisotropia magnetocristalina, que é a energia necessária para rodar um momento de dipolo magnético μ a partir de um eixo preferencial ($\theta = 0$); quando $\theta = 180^\circ(\pi)$, tem-se que E_K é máximo e μ é antiparalelo à M (condição não estável).

Para redes cristalinas reais de um material magnético a situação é um pouco mais complicada do que foi retratado, e devido a este fato é mais comum escrever a equação (2.5) de outra forma para redes cúbicas, como é apresentada na equação (2.6):

$$E_K = \frac{K_1}{4} \sin^2 2\theta \quad (2.6)$$

onde $K_1 = 8\mu_0\mu M$ é definido como constante de anisotropia magnetocristalina uniaxial um material magnético e é um parâmetro fundamental do elemento usado no imã permanente. Considerando um exemplo, aplica-se um campo magnético H em um material que apresenta uma magnetização espontânea M , sujeito ao eixo preferencial na direção cristalina [100]. É dito que o material está com a magnetização saturada $M = M_{sat}$, quando todos os momentos da amostra estão na direção do eixo preferencial. Novamente, considerando o caso em que se aplica um campo magnético H em um material, de modo que forme um ângulo θ_0 com o eixo preferencial, como mostrado na Figura 2.5

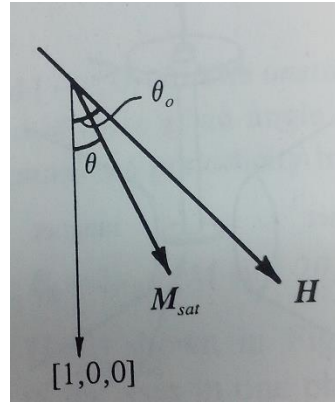


Figura 2.5- Direção preferencial do cristal [100], e os ângulos de saturação e do campo aplicado [23].

Se H é grande suficiente para o classificá-lo como um campo de saturação, então todos os momentos magnéticos estarão alinhados com H , o que implica haver uma magnetização de saturação M_{sat} . Entretanto, para um campo magnético H aplicado menor que a saturação, os momentos giram somente em uma direção intermediária, que pode ser representada como M_{sat} , por um ângulo $\theta (< \theta_0)$. A magnetização do material será representada como

$$M = M_{sat} \cos(\theta_0 - \theta) \quad (2.7)$$

A energia E_K , está relacionada à estrutura da rede cristalina. Quando é aplicado um campo H em um material, este campo realiza o trabalho de rotacionarr os momentos magnéticos na sua direção. Isso ‘armazena’ uma energia no material devido ao campo magnético aplicado que é escrita da seguinte forma:

$$E_H = -\mu_0 \mu H \cos \theta \quad (2.8)$$

As intensidades e direções dos momentos magnéticos μ são iguais em um pequeno elemento de volume do material, então, os momentos magnéticos⁶ podem ser resumidos como M_{sat} . De acordo com a Figura 2.5, o campo H forma um ângulo $(\theta_0 - \theta)$ com a M_{sat} , e desta forma a energia armazenada no material é:

$$E_H = -\mu_0 M_{sat} H \cos(\theta_0 - \theta) \quad (2.9)$$

Deste modo, a energia total de um material é a soma da energia magnetocristalina E_K e a energia do campo magnético aplicado E_H

⁶ A magnetização M , é definida da seguinte forma: $M = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum \mu}{\Delta V}$. Quando olhamos para um pequeno elemento de volume, a magnetização pode ser resumida como $M = \sum \mu$, o que corresponde a magnetização de saturação M_{sat} .

$$E = \frac{K_1}{4} \sin^2 2\theta - \mu_0 M_{sat} H \cos(\theta_0 - \theta) \quad (2.10)$$

As melhores propriedades magnéticas são obtidas quando a magnetização de saturação está alinhada com o eixo preferencial de magnetização do material.

Para um material ser considerado um ímã permanente, este material deve ser capaz de suportar um campo magnético externo H aplicado com direção oposta à direção da magnetização. Este efeito de “suportar” é chamado de coercividade do material e pode ser observado na curva de desmagnetização do material. Novamente, quando se aplica um campo magnético externo na direção oposta do eixo de magnetização e se consegue virar todos os momentos magnéticos do material, o valor do campo magnético externo H capaz de realizar isso é chamado de coercividade intrínseca (H_{ci}), que é demonstrada pela equação

$$H_{ci} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_{sat}} \quad (2.11)$$

H_{ci} é uma das mais importantes propriedades de um material magnético duro (*hard*), e é calculada a partir da constante cristalográfica e da magnetização de saturação [23].

2.2.2 ANISOTROPIA DE FORMA

Anisotropia de forma, também conhecida como energia desmagnetizante, se refere a um campo desmagnetizante H_d contrário a um campo magnético externo H . A polarização que se forma ao longo de um corpo em uma direção não tem origem nas propriedades intrínsecas do material, e está relacionada à orientação dos dipolos magnéticos não compensados na extremidade do material, como mostrado na Figura 2.6. A energia de um campo desmagnetizante depende do número de dipolos não compensados que, por sua vez, estão ligados ao formato da amostra.

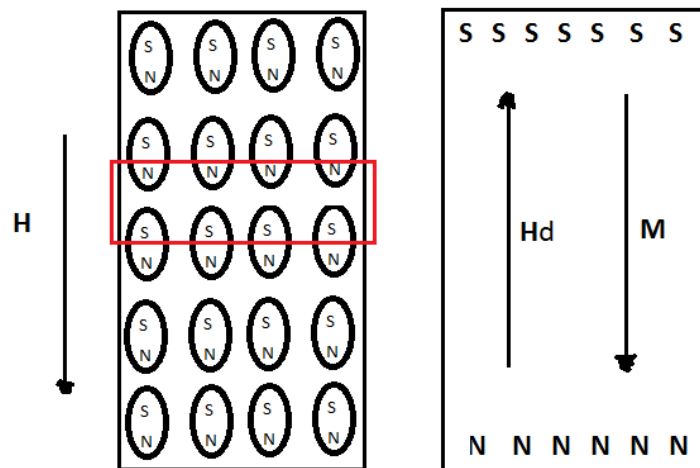


Figura 2.6- Dipolos magnéticos não compensados em um material magnético. Na figura (a) mostra-se os momentos magnéticos do material que se cancelam; já na figura (b), na superfície não há um cancelamento desses momentos, então surge um campo desmagnetizante no material.

A expressão para essa energia é dada pelo produto escalar entre o campo desmagnetizante e a magnetização da amostra, dada pela equação 2.10:

$$E_d = -\frac{\mu_0}{2} \int \vec{M} \cdot \vec{H}_d \, dv \quad (2.12)$$

onde dv é um elemento de volume e a integração se estende por todo o espaço [11]. Entendido que a energia desmagnetizante depende do formato da amostra e também do formato das partículas que compõem a amostra, podemos facilitar seu cálculo utilizando a simetria da amostra. Então, é possível escrever o campo desmagnetizando como na equação 2.13 [24]:

$$\vec{H}_d = -\vec{N}_d \cdot \vec{M} \quad (2.13)$$

Na equação 2.13, o fator \vec{N}_d é conhecido como tensor de desmagnetização e depende exclusivamente do formato da amostra ou das partículas. O valor que N_d pode assumir está entre zero e um ($0 < |N_d| < 1$), esse valor se aproxima de zero ($N_d \approx 0$) quando temos partículas muito alongadas, como hastes. O oposto seria para partículas (ou amostras) como discos, que são magnetizados na direção de seus planos. Os momentos magnéticos não compensados que estão nas superfícies dos planos estão muito próximos, o que resulta em

campo desmagnetizante muito bem estabelecido. Desta forma a energia desmagnetizante pode ser escrita como

$$E_d = \frac{\mu_0}{2} \vec{M} \cdot \vec{N}_d \cdot \vec{M} \quad (2.14)$$

Tomando uma direção arbitrária da magnetização, e escrevendo o tensor \vec{N}_d em termos dos cossenos diretores \hat{e}_x , \hat{e}_y e \hat{e}_z , e considerando que a magnetização esteja na saturação, podemos escrever a equação 2.15 na forma:

$$E_d = \frac{\mu_0}{2} M_{sat}^2 (N_{xx}\hat{e}_x^2 + N_{yy}\hat{e}_y^2 + N_{zz}\hat{e}_z^2) \rightarrow E_d = \frac{\mu_0}{2} M_{sat}^2 N_{efe} \quad (2.15)$$

A equação 2.15, refere-se a energia de desmagnetização ou energia de anisotropia de forma que é estocada em um material submetido a um campo magnético externo. O fator escalar da desmagnetização, escrito em termos dos quadrados dos cossenos diretores, foi resumido em um fator de desmagnetização efetiva N_{efe} . A coercividade intrínseca H_{ci} do material pode ser dada pela equação

$$H_{ci} = \frac{M_{sat}}{\mu_0} N_{efe} \quad (2.16)$$

Esta análise mostra que uma partícula magnética pode resistir a um campo externo dependendo somente da sua forma. Nesse sentido, é possível afirmar que a propriedade de coercividade pode ser alcançada quando esta partícula tem um eixo muito longo.

2.2.3 COERCIVIDADE DE UM ÍMÃ

Os principais mecanismos que criam o campo de coercividade de um ímã permanente é a nucleação e o processo de *domain wall pinning* [25]. Quando os momentos magnéticos, cessam sua rotação, ou seja, estão saturados em uma direção preferencial em um ferromagneto ideal, isto é definido como campo de nucleação [26]; de uma forma mais resumida, o campo de nucleação H_N seria o campo coercivo calculado teoricamente. A ideia de campo coercivo é

pensada para uma partícula de um monodomínio e de forma elipsoidal. Então é possível escrever a coercividade na seguinte forma:

$$H_N = H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_{sat}} + \frac{M_{sat}}{\mu_0} N_{efe} \quad (2.17)$$

A equação 2.17 demonstra que a coercividade H_c é independente do tamanho da partícula, e depende somente da forma desta, pelo fator de desmagnetização N_{efe} e pela constante de eixo fácil K_1 , ou seja, a constante de anisotropia magnética [20, 29]. A coercividade mencionada na equação 2.17, baseia-se no mecanismo de resistir a uma magnetização externa, em que os momentos conservam a sua direção de magnetização. Na prática, a coercividade obtida para os materiais magnéticos duros são substancialmente muito baixas em relação à teoria (muitas vezes da ordem do fator de dez) [27]. Este comportamento é ilustrado na Figura 2.7

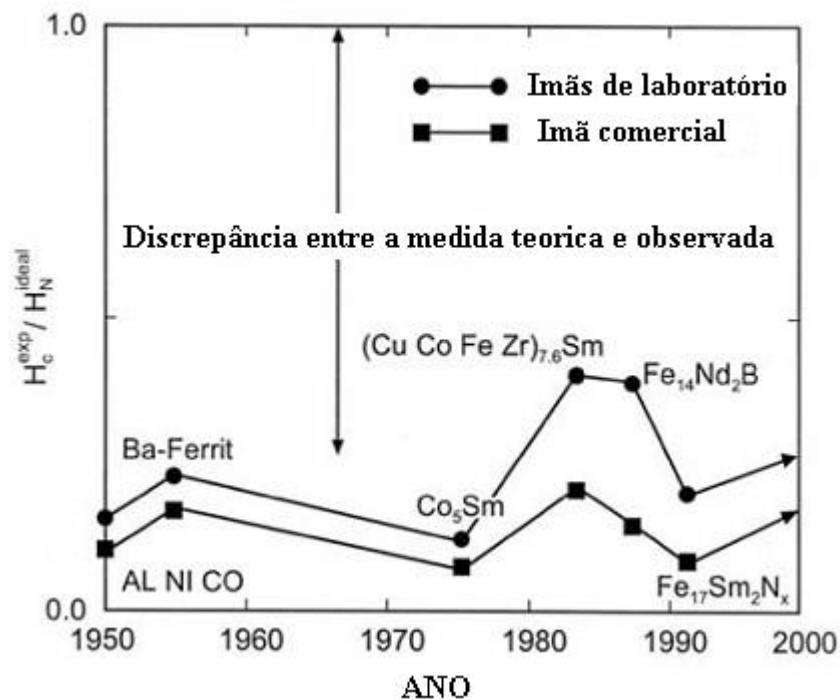


Figura 2.7- Razão entre o campo coercivo experimental e o campo coercivo teórico (campo de nucleação) dos ímãs permanentes desenvolvidos desde 1950 (adaptado da referência [25]).

A ideia mais aceita do porquê dessa discrepância observada na Figura 2.7 (entre o campo de nucleação e a coercividade medida em laboratório), é atribuída às imperfeições magnéticas locais, que levam o material magnético a uma drástica redução do valor teórico ideal. As

principais fontes deste fenômeno, conhecido como paradoxo de Brow, são: (i) a redução da anisotropia constante na superfície do grão, (ii) grãos desalinhados, que estão em troca dupla com os grãos vizinhos e (iii) campos de desmagnetização nas aresta e vértices do grão [25].

G. Herzer [28] estudou ligas magnéticas macias (*soft*) e observou que a coercividade da liga aumentava conforme diminui o tamanho do grão (Figura 2.8).

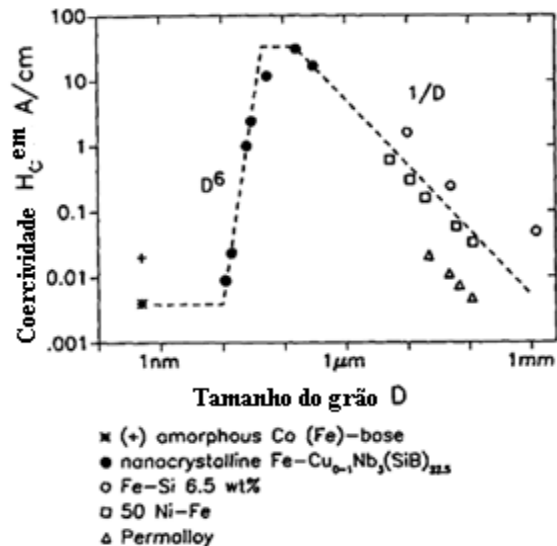


Figura 2.8- Gráfico demonstrando a dependência da coercividade com o tamanho do grão (adaptado da referência [28]).

No decorrer do século XX, com um melhor entendimento da natureza dos materiais magneticamente duros, se alcançou coercividades elevadas, como observado na Figura 2.9.

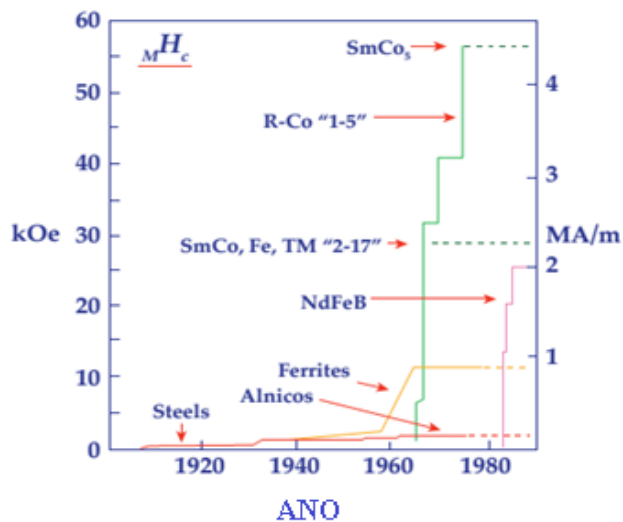


Figura 2.9- Desenvolvimento da coercividade dos ímãs permanentes durante o século XX (adaptado da referência [22]).

2.3 O IMÃ PERMANENTE DE ALNICO

Os ímãs de Alnico são um dos importantes grupos de magnetos permanentes conhecidos. Eles contêm Fe, Ni, Co, Al e, em menor proporção, Cu e Ti. Os primeiros ímãs de Alnico não continham cobalto em sua composição e foram descobertos por Mishima em 1932, por isso eram chamadas de ligas de Mishima [29]. A Tabela 2.1 contém as composições químicas e propriedades magnéticas dos Alnicos atuais.

Tabela 2.1- Propriedades magnéticas e composições químicas do ímã de Alnico segundo a *MMPA Standart (Magnetic Materials Producers Association)* [30].

Classificação Segundo a MMPA	Composição química Balanço com ferro					Propriedade magnéticas							
	Al	Ni	Co	Cu	Ti	Max. Produto Energia (BH) _{max} (MGOe) (kJ/m ³)	Magnetização Remanescente B_r (gauss) (mT)	Campo Coercivo H_c (Oe) (kA/m)	Campo Coercivo Intrínseco H_{ci} (Oe) (kA/m)				
Alnico fundido isotrópico													
Alnico 1	12	21	5	3	-	1,4	11,1	7200	720	470	37	480	38
Alnico 2	10	19	13	3	-	1,7	13,5	7500	750	560	45	580	46
Alnico 3	12	25	-	3	-	1,35	10,7	7000	700	480	38	500	40
Alnico fundido anisotrópico													
Alnico 5	8	14	24	3	-	5,5	43,8	12800	1280	640	51	640	51
Alnico 5DG	8	14	24	3	-	6,5	57,7	13300	1330	670	53	670	53
Alnico 5-7	8	14	24	3	-	7,5	59,7	13500	1350	740	59	740	59
Alnico 6	8	16	24	3	1	3,9	31,0	10500	1050	780	62	800	64
Alnico 8	7	15	35	4	5	5,3	42,2	8200	820	1650	131	1860	148
Alnico 8HC	8	14	38	3	8	5,0	39,8	7200	720	1900	151	2170	173
Alnico 9	7	15	35	4	5	9,0	71,6	10600	1060	1500	119	1500	119
Alnico sinterizado isotrópico													
Alnico 2	10	19	13	3	-	1,5	11,9	7100	710	550	44	570	45
Alnico sinterizado anisotrópico													
Alnico 5	8	14	24	3	-	3,9	31,0	10900	1090	620	49	630	50
Alnico 6	8	16	24	3	1	2,9	23,1	9400	940	790	63	820	65
Alnico 8	7	15	35	4	5	4,0	31,8	7400	740	1500	119	1690	134
Alnico 8HC	8	14	38	3	8	4,5	35,8	6700	670	1800	143	2020	161

As ligas de Mishima tinham sua composição no intervalo de 55-63% Fe, 25-30% Ni, e 12-15% Al, um produto enérgico de $\approx 8kJm^{-3}$ e uma coercividade de $4,8 \times 10^4 Am^{-1}$, o que era mais que duas vezes a coercividade dos ímãs de aço da época (1931). O cobalto e o cobre foram adicionados anos depois caracterizando o Alnico que temos hoje. Em algumas versões o titânio e o nióbio também são adicionados. As versões de titânio algumas vezes também foram chamadas de Ticonal (derivadas dos elementos TiCoNiAl) [31].

2.3.1 A MICROESTRUTURA DO ALNICO

A liga de Alnico é um sistema multicomponente. Estes tipos de sistemas têm em comum o fato deles formarem uma solução sólida homogênea em alta temperatura, e em baixa temperatura terem um *gap de miscibilidade*, muito comum em sistemas com Fe-Ni-Al-Co em sua composição [20, 32]. Este *gap de miscibilidade* (decomposição espinodal) leva a uma separação de fase da liga homogênea em duas fases, α_1 e α_2 , onde a α_1 é a fase ferromagnética forte, de rede cristalina ccc rica em cobalto e ferro, e a fase α_2 é fracamente ferromagnética, também de rede ccc, e rica em alumínio e níquel [1, 33, 34], existe também uma fase γ , de rede cristalina fcc, que muitos autores a definem como fase ‘parasita’, que prejudica as propriedades magnéticas desejadas da liga. Os autores Lin Zhou et al. [1] fizeram uma série de estudos nos Alnicos 5-7, 8 e 9, demonstrando como é a microestrutura e concentração química destas ligas. O Alnico 5-7 se parece como “uma parede de tijolos com argamassa” quando observado ao longo da transversal (característica da decomposição espinodal). A fase α_1 é a levemente mais clara na Figura 2.10, e a parte mais escura é a fase α_2 . A fase α_1 consiste em blocos alongados irregulares quando observados ao longo da direção longitudinal. Este alongamento é formado durante o tratamento térmico de envelhecimento, abaixo da temperatura de decomposição espinodal (geralmente 600°C). Uma mudança marcante na microestrutura da seção transversal e razão de aspecto é observada nos Alnicos 8 e 9. As imagens do Alnico 8 na Figura 2.10(d) na direção transversal mostram uma estrutura de “mosaico” em escala nanométrica que parecem “ladrilhos”, de espessura de $\sim 35nm$ e que estão ligadas com hastes ricas em cobre (Cu). Os ladrilhos mais claros são a fase α_1 , que tendem ter suas faces voltados nos planos $\{100\}$. As hastes ricas em cobre (os pontos claros $\sim 3 - 5 nm$ de diâmetro) são observadas nos cantos da fase α_1 , entre a fase α_2 . Um mosaico igual ao Alnico 8 é observado no Alnico 9, como mostrado na Figura 2.10(g), onde o ladrilho mais claro é a fase α_1 e o mais escuro é a fase α_2 . As fases

α_1 estão também ligadas por haste ricas em cobre (Cu). Quando se observa a Figura 2.10(h), que mostra o Alnico 9 na longitudinal, fica marcante o quão longo é a fase α_1 na matriz α_2 . Este alongamento da fase α_1 nos Alnicos 8 e 9 são resultando do tratamento termomagnético o qual essas ligas são submetidas.

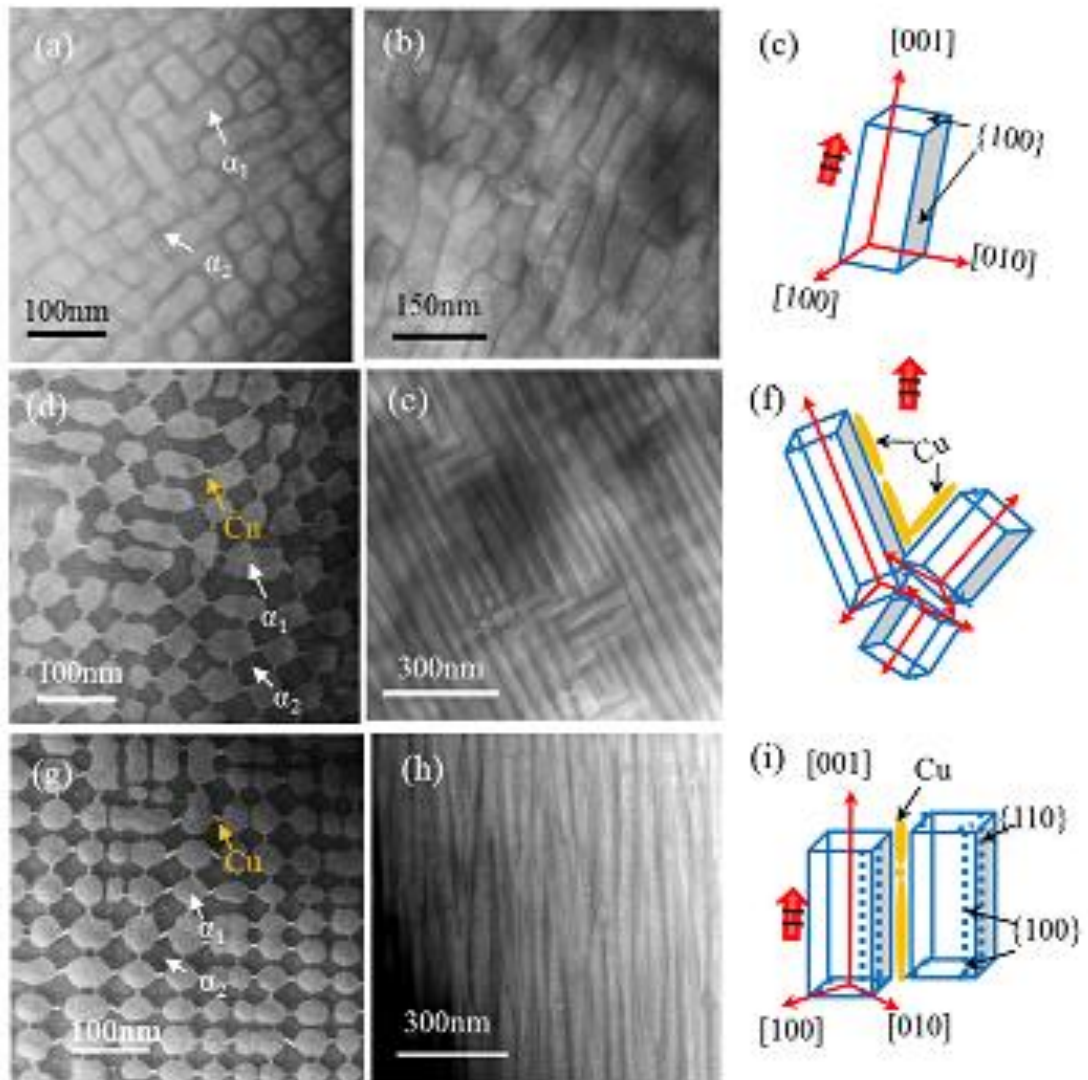


Figura 2.10- Imagens do HAADF STEM⁷ e esquema morfológico da fase α_1 e α_2 de diferentes ligas de Alnico: (a) Alnico 5-7 na transversal; (b) Alnico 5-7 na longitudinal; (c) modelo da fase α_1 no Alnico 5-7; (d) Alnico 8 na transversal; (e) Alnico 8 na longitudinal; (f) modelo da fase α_1 no Alnico 8; (g) Alnico 9 na transversal; (h) Alnico 9 na longitudinal; (i) modelo da fase α_1 no Alnico 9 [1].

⁷ HAADF STEM é uma técnica que usa a microscopia eletrônica por varredura-transmissão (STEM *scanning transmission electron microscopy*) acoplada a um detector tipo Campo Escuro Anular de Alto Ângulo (HAADF *high angle annular dark field*).

No trabalho de S. Shtrikman (1966) et al [32], realizou-se um estudo das ligas de Alnico 2 e Alnico 5. As caracterizações realizadas foram espectroscopia Mössbauer e análise por fluorescência, onde encontrou-se a fase α , tipo ccc nos Alnicos 2 e 5, porém a fase γ , somente foi observada no Alnico 2. Na Figura 2.11(a), vê-se o espectro Mössbauer do Alnico 2; no centro do espectro é possível ver um dubleto que fica mais visíveis na Figura 2.11(b), qual S. Shtrikman (1966) et al se refere como uma fase paramagnética. Na Figura 2.11(c) se trata de uma liga de Alnico 5-7 e na Figura 2.11(d) é o Alnico 5-7 obtido através de outro processo. Nas Figura 2.11(e) e (f), são também ligas de Alnico 5-7, somente mudando seus tratamentos térmicos; já na figura (e) houve um tratamento térmico convencional, enquanto que na figura (f) realizou-se um *quenching* (resfriamento rápido) da temperatura de 1260°C até temperatura ambiente.

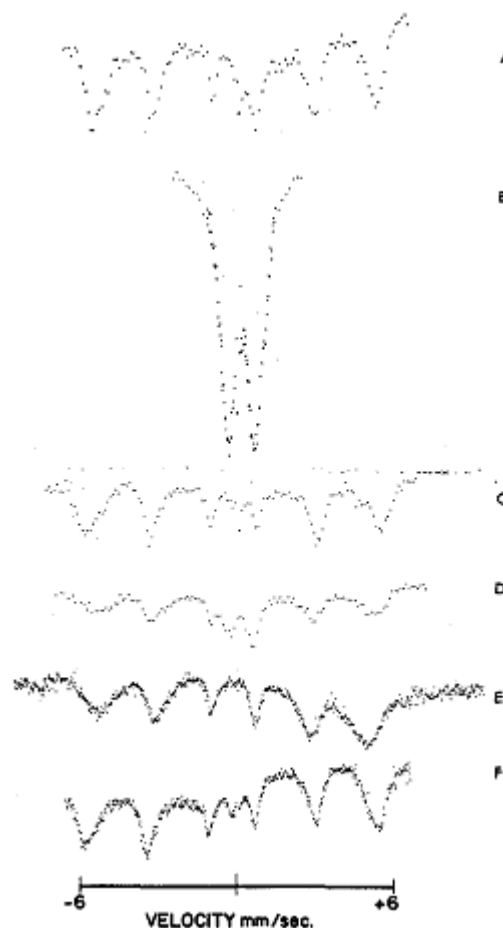


Figura 2.11- Espectroscopia Mössbauer das amostras de Alnico 2 e Alnico 5 [32].

No trabalho de Li et al. [33] produziu-se nanopartículas de Alnico 4 e Alnico 5, com diâmetros médios de 12 a 34 nm. Foi encontrada a estrutura cristalina tipo ccc, e as propriedades estudadas foram a oxidação e as propriedades magnéticas, que com o aumento médio das partículas a temperatura de oxidação e a magnetização de saturação diminuíam, mas a coercividade aumentava. No trabalho de V. Povitsky et al [34] realizou-se, em 1970, um estudo de espectroscopia Mössbauer e difração de raio X do Alnico 8, onde autores trabalharam com a hipótese de que a rede cristalina do Alnico 8 era tetragonal; porém mais recentemente, Zhou et al (2014) [1] deixaram claro que na verdade está se trata de uma rede ccc.

2.3.2 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS NA LIGA DE ALNICO

A compreensão da relação entre a fase de microestrutura espinodal e a estrutura de domínios magnéticos é necessária para melhorar as propriedades do Alnico, que podem ser controladas através de seus componentes químicos e por processos de fabricação. A coercividade da liga de Alnico é atribuída à anisotropia de forma (com pouca contribuição da anisotropia magnetocristalina) da fase α_1 alongada [35]. No trabalho de Lin Zhou, et al. realizou uma observação dos domínios magnéticos, realizadas ao longo da direção longitudinal usando uma combinação de microscopia de Lorentz⁸. A imagem de Lorentz do Alnico 5-7 na Figura 2.12(a) mostra paredes de domínios se alternando entre linhas pretas e brancas. Domínios em formas de listras com larguras de 100 a 500nm e comprimento de $1\mu m$ também foram observados.

Um mapa de cor obtido mostrando a direção dos domínios presentes na amostra. As cores indicam a direção e sentido dos domínios, como mostra a roda de cor, no canto superior-esquerdo da Figura 2.12(b), mas em cada figura há flechas brancas melhorando a visualização do sistema. As listras verdes na Figura 2.12(b) são hastes da fase α_1 . Estas hastes indicam que existe uma magnetização nesse sentido. Na Figura 2.12(c) se vê uma estrutura de domínios magnéticos em forma de blocos do Alnico 8 e a Figura 2.12(d) mostra o mapa de cor, onde se vê vários domínios que formam entre si ângulos de 180° e 90° . Na imagem de Lorentz do

⁸ Microscopia de Lorentz é baseada na influência da força de Lorentz sobre a trajetória de um elétron num microscópio eletrônico. Entretanto, é importante ter em mente que as técnicas baseadas nos estudos por microscopia eletrônica por transmissão, tais como a microscopia de Lorentz ou a holografia eletrônica, resultam numa informação magnética que é uma média sobre toda a trajetória dos elétrons quando eles atravessam a amostra.

Alnico 9, na Figura 2.12(e), se observa hastes alongadas na direção do campo aplicado durante o tratamento termomagnético; observa-se que esses domínios alcançam o tamanho de $\sim 1\mu\text{m}$. Na Figura 2.12(f) se vê esses domínios presentes na fase α_1 fazendo (muitas vezes) um ângulo de 180° entre si.

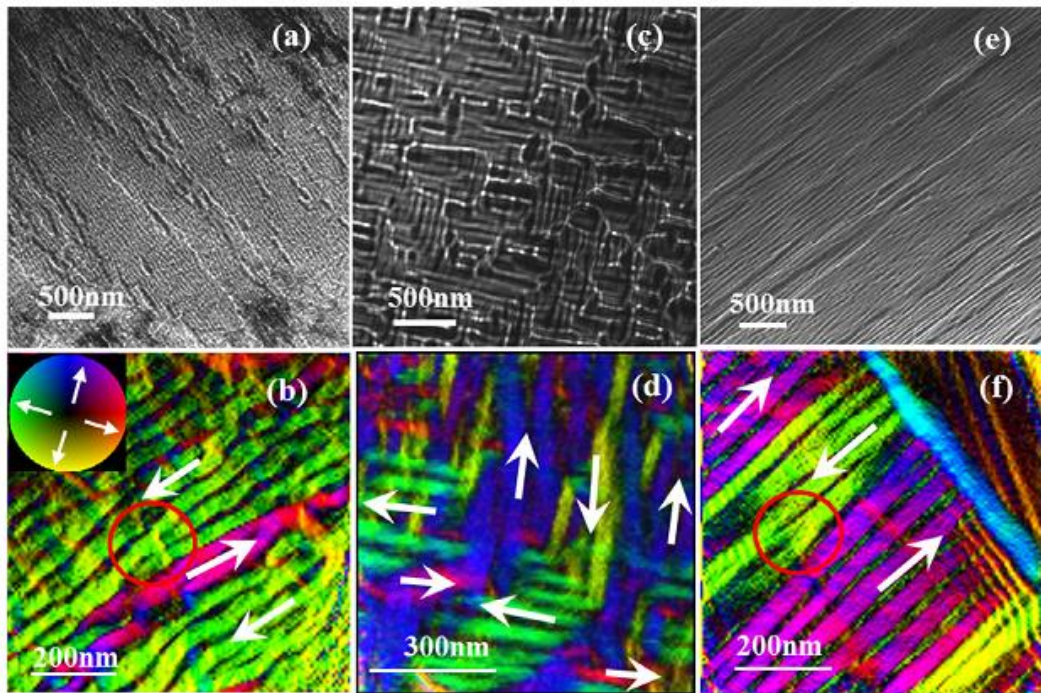


Figura 2.12- Mapa de domínios do Alnico [1].

2.3.3 TRATAMENTO TÉRMICO DA LIGA DE ALNICO

Pode-se separar os ímãs de Alnico em quatro grupos, segundo sua fabricação: os (i) fundidos isotrópicos, (ii) os fundidos anisotrópicos, (iii) sinterizados anisotrópicos e (iv) sinterizados isotrópicos, como foi visto na Tabela 2.1. Somente os Alnicos 1, 2 e 3 são isotrópicos, ou seja, eles não possuem uma direção preferencial de magnetização. Sua fabricação se baseia no tratamento térmico convencional (sem a aplicação de campo magnético). Os anisotrópicos (i.e.: que possuem uma direção de magnetização) são os Alnicos 5, 6, 8 e 9 e são fabricados pelo tratamento termomagnético, i.e., com a aplicação de campo magnético, geralmente no intervalo da decomposição espinodal (também chamado de recozimento magnético) [33, 39].

O tratamento térmico padrão da liga de Alnico geralmente consiste de um tratamento de homogeneização por volta de 1250 °C, temperatura em que a liga ainda consiste de uma simples fase (α). Na sequência, a liga é recozida sob as condições correspondentes à região na qual ocorra a decomposição espinodal e se forme as duas fases, α_1 e α_2 , por volta de 800 – 850 °C [36]. Nesse intervalo de temperatura é o momento que se aplica um campo magnético (caso seja um tratamento termomagnético). Um diagrama de fases proposto por Stanek (2010) [37] é mostrado na Figura 2.13. A solução sólida γ_1 ocorre somente em alta temperatura i.e: entre 850 °C e 1200 °C. A fase γ_1 é uma solução sólida com base do γ -Fe e é de rede fcc (cúbica de face centrada). No caso da liga Alnico, essa fase γ_1 se comporta de forma a diminuir a coercividade da liga de Alnico, prejudicando a qualidade do imã, e por este motivo muitos autores a chamam de fase ‘parasítica’ [38] [20]. Abaixo da temperatura de 850 °C, a liga sempre se transforma em uma fase cúbica de corpo centrado (ccc). Para melhorar as propriedades magnéticas, é necessário um tratamento adicional de têmpera realizada em 600 °C, que aumenta a diferença na polarização da saturação magnética, M_{Sat} , da fase α_1 , um pouco alongada e rica em Fe-Co, e da matriz que a cerca, a fase α_2 , rica em Ni-Al. Durante essa temperatura de têmpera, uma mudança contínua na composição ocorre devido à difusão dos átomos de ferro e cobalto nas partículas ferromagnéticas.

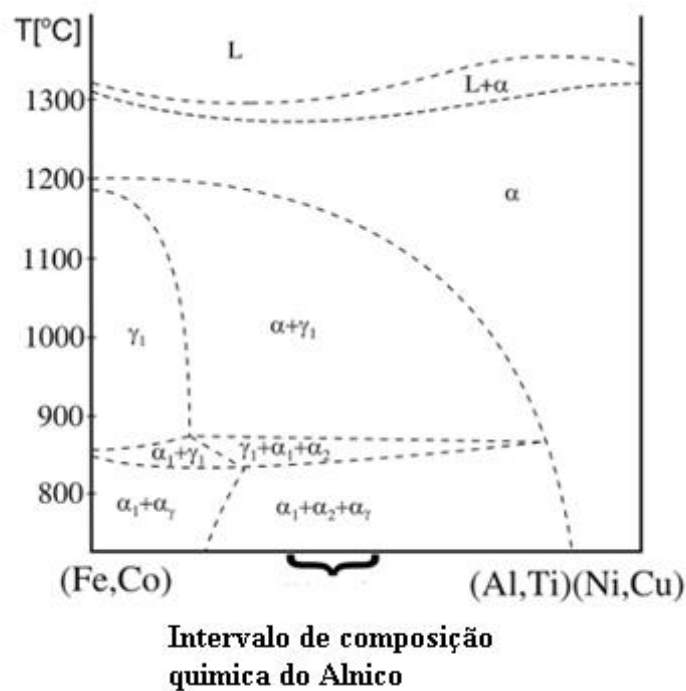


Figura 2.13- Diagrama de fases da liga de Alnico (adaptado da referência [37]).

A decomposição espinodal sozinha não produz uma grande anisotropia de forma nas partículas ferromagnéticas da fase α_1 . Isto acontece porque a diferença na magnetização de saturação da fase α_1 e da matriz, fase α_2 é relativamente pequena, de modo que o campo coercivo eficaz criado pela anisotropia de forma também é pequeno, apesar do alongamento. O tratamento térmico de têmpera a 600 °C é desejável para a produção suficientemente alta de uma anisotropia na magnetização objetivando uma coercividade mais elevada e outras ótimas propriedades para o imã permanente. Este último tratamento de têmpera deve ser feito por várias horas [36].

2.3.4 PESQUISAS RECENTES DA LIGA DE ALNICO

A seguir serão apresentados alguns trabalhos de pesquisa realizados na liga de Alnico, buscando efeitos não vistos como também melhorar o desempenho da liga.

C. Yang e et al [39] sintetizaram uma liga de Alnico 5 utilizando o processo de *melt spinning*⁹. Os precursores da liga de Alnico 5 eram fundidos até ficarem homogêneos depois eram resfriados pelo *melt spinning* obtendo um pó de Alnico 5 de 60 *mesh*¹⁰, que em seguida eram tratados termicamente conforme a teoria estabelecida pelo Alnico. Segundo o autor, as propriedades (remanência, coercividade e máximo produto-energia) do imã produzido pela técnica de *melt spinning* são superiores à do imã fundido.

O. Akdogan et al [40] realizaram um estudo da decomposição espinodal da liga de Alnico 5 em filmes finos preparados por pulverização catódica sobre substrato de Si, e encontrou uma altíssima coercividade de 6,5 KOe, o que corresponde a cerca de dez vezes mais quando comparado ao Alnico 5 na forma *bulk*.; este resultado, i.e., a alta coercividade do filme fino de Alnico 5, foi explicado pelo fato de que se formou uma estrutura tetragonal junto ao substrato de Si.

⁹ *Melt Spinning* é uma técnica usada para resfriar rapidamente uma solução líquida fundida. Uma roda é resfriada internamente (com água ou nitrogênio) e então girada. Depois, apenas um fio da solução líquida fundida é despejado sobre a roda girante fazendo com que o líquido esfrie rapidamente.

¹⁰60 mesh equivale a uma partícula de 0,25 mm.

Y. Sun et al [41], realizaram um estudo com o Alnico 9 mudando a estequiometria deste, o qual chamaram de Alnico 9H, pois este possuía um campo coercivo maior, porém uma remanescia um pouco menor.

J. Shui et al [42] estudaram a liga de Alnico como material para o ânodo de baterias recarregáveis de lítio. Já X. Li et al [43] produziram nanopartículas de 12 a 34 nm de Alnico 4 (Fe-55%, Al-12%, Ni-28%, Co-5%) e de Alnico 5. As nanopartículas tinham o mesmo parâmetro de rede e estrutura cristalina dos Alnico massivo (*bulk*); foi observado que a magnetização de saturação diminuiu, porém, o campo coercivo aumentou.

2.4 MOTIVAÇÃO

A revisão apresentada, mostra a importância primordial do magnetismo e de seus produtos tecnológicos para a sociedade atual, como as ligas com propriedades magnéticas úteis e os ímãs permanentes. Os métodos de preparação dos ímãs permanentes que apresentam desempenho superior estão bem desenvolvidos e consolidados, mas todos constroem ímãs com uma ou outra característica limitadora, podendo-se citar um alto custo, uma baixa temperatura de Curie ou uma pequena coercividade. Por isso, novos avanços nos métodos de preparação são sempre bem-vindos, se estes vêm para diminuir as propriedades indesejadas, melhorar as úteis, ou baixar o custo de produção.

Em particular, este trabalho tem em sua base de sustentação a capacidade deste grupo de Materiais Especiais em preparar nanoplacas metálicas a partir da moagem de alta energia de um ou mais metais juntos, conduzida em meio úmido e com alto grau de originalidade. A partir deste conhecimento, uma das utilidades possíveis das nanoplacas é a modificação\melhoria das propriedades magnéticas destes materiais, pois os inserimos na escala nanométrica. Por exemplo, materiais magnéticos na forma de chapas ultrafinas tem sua magnetização repousando no plano destas nanochapas, como apontado por diversos trabalhos reportados anteriormente na literatura [11, 28, 44].

Em um enfoque original e promissor, esta anisotropia magnética pode, em teoria, juntamente com a alta área superficial própria dos materiais em escala “nano” e a forma achatada, ser levada para o produto final pelas técnicas da metalurgia do pó, visando a fabricação de melhores materiais magnéticos.

Por outro lado, seria interessante escolher um material magnético, preferencialmente, de grande interesse comercial e que inclua o ferro em sua composição, pois desta maneira abre-se a possibilidade da aplicação da espectroscopia Mössbauer, que é a técnica de “excelência” do Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM.

A liga magnética utilizada para a fabricação de magnetos permanentes comerciais denominada Alnico, além de conter grande quantidade de ferro, tem elementos metálicos em sua composição que apresentam uma grande facilidade para a moldagem na forma de nanoplacas pelo método proposto aqui e, por isto, foi escolhida como o tema de pesquisa deste trabalho.

Por outro lado, ligas magnéticas na forma de pós ultrafinos (sem maiores processamentos como a prensagem) apresentam, por si mesmas, grande potencial de uso devido ao seu tamanho e grande área superficial.

É digno de nota ressaltar a ampla variedade de ligas magnéticas que podem se valer de um estudo similar a este aqui apresentado e, por este motivo, pesquisas de mesmo teor deverão ser iniciadas, não se encerrando nesta Dissertação.

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos e métodos utilizados para a preparação e caracterização das amostras de Alnico 2 e Alnico 5. Não houve mudança na composição dos Alnico 2 e Alnico 5 tipicamente comerciais pois nosso estudo voltou-se para as várias formas de moagem, sempre com o intuito de produzir nanoplacas de Alnico, e na mudança do tratamento térmico, objetivando adaptar os procedimentos para a fabricação do Alnico com as características inovadoras desejadas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O Alnico 2 e o Alnico 5 foram pesados segundo a estequiometria da Tabela 2.1, para na sequência serem moídos na forma de um material nanoparticulado. Posteriormente, estes foram tratados termicamente. Os precursores utilizados estão mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Tabela indicando os precursores utilizados.

Precursor		Pureza (%)	Fabricante
Ferro	Fe	99,5	Alfa Aesar
Cobre	Cu	99,9	Alfa Aesar
Cobalto	Co	99,5	Alfa Aesar
Alumínio	Al	99,97	Aeros Organics
Níquel	Ni	99,8	Alfa Aesar

3.1.1 MOAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras Alnico 2 e Alnico 5 foram processadas em um moinho de bolas de alta energia (marca Fritsch – modelo pulverisette 6), aplicando a técnica de moagem a seco, e posteriormente, a moagem molhada (quando houve).

No que diz respeito à moagem a seco, inicialmente os precursores na forma de pó foram pesados em uma balança analítica, de acordo com as concentrações pré-estabelecidas. Em seguida, os pós foram depositados no vaso de moagem do moinho de bolas, juntamente com as esferas do conjunto. Na sequência, o processamento mecânico foi conduzido com as condições descritas na Tabela 3.2. Finalizado o tempo de moagem a seco, a amostra foi pesada para

conferir se houve contaminação por parte do vaso de moagem¹¹. Em toda moagem a seco realizou-se uma pausa de 10 minutos para cada uma 1h de moagem, como cuidado para evitar aquecimento do sistema e uma possível alteração sem controle do processo. As moagens úmidas foram realizadas nas amostras de Alnico 2 e 5, previamente moídas a seco por 6 h. Descartada a contaminação pela pesagem (caso houvesse a mesma seria descartada), o próximo passo foi levar o material moído a seco para um novo vaso, onde realizou-se a moagem úmida em álcool etílico absoluto (lubrificante – teor alcoólico 99,5 GL), colocado em volume suficiente para cobrir todo o material (esferas e pó). Após 24h de moagem úmida, esta foi retirada do vaso de moagem com ajuda de acetona, uma peneira e um recipiente o qual se despejou a amostra. A acetona serviu para lavar as esferas e o vaso de moagem, pois não contamina as amostras. Com toda amostra moída úmida no recipiente, e com ajuda de um imã comercial, concentrou-se todo o material da amostra no fundo do recipiente e assim foi possível separar o líquido do material sólido; em seguida, o material ficou armazenado até que ficasse seco para uma caracterização ou outra etapa, como prensagem e tratamento térmico. O processo de moagem à seco de 6h com a moagem úmida de 24h ficou denominado nesse trabalho como “moagem padrão (MP)”. Inicialmente houve um estudo sobre qual o melhor tempo de moagem a seco e úmido, e deste modo estabeleceu-se que as condições ótimas de moagem, que foram mantidas fixas em todo o trabalho, como mostrado na Tabela 3.2

Tabela 3.2- Condições da Moagem de alta energia.

Parâmetros	Condições a Seco	Condições Úmida
Tipo de moinho de bolas	Planetário	Planetário
Tempo de Moagem	6 horas	24 horas
Velocidade de Rotação	300 rpm	300 rpm
Razão massa esfera\massa pó	30:1	60:1
Pausa da Moagem	10 minutos	Sem pausa
Material do Vaso (paredes internas)	Aço endurecido	Aço endurecido
Material das esferas	Aço endurecido	Aço endurecido
Atmosfera	Ar	Ar
Aditivos da Moagem	—	Álcool Etílico

¹¹ A pesagem depois da moagem, é para poder se especular se houve alguma contaminação devido ao vaso de moagem ou pela atmosfera, é uma técnica simples e de fácil observação. Se trata de ver se houve um aumento da massa do pó, caso confirmado é ‘certeza’ de uma possível contaminação, quando há uma diminuição da massa do pó, nada é possível concluir.

Uma foto do moinho utilizado nos procedimentos de moagem está mostrada na Figura 3.1.



Figura 3.1- Foto do moinho utilizado nos processos de moagem.

3.1.2 PASTILHAMENTO DAS AMOSTRAS

No pastilhamento (prensagem) das amostras, tanto de Alnico 2 como do Alnico 5, foi utilizando uma prensa uniaxial. Em cada prensagem foram utilizados, aproximadamente, 0,3 g de amostra submetidas a uma força equivalente de 5 toneladas. Uma foto das amostras pastilhadas está mostrada na Figura 3.2.



Figura 3.2- Exemplo de uma amostra pastilhada nesse trabalho.

3.1.3 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

Após as moagens e prensagem, as amostras de Alnico 2 e Alnico 5, em pó e pastilhadas, foram tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio para se evitar a oxidação das amostras, e todos os tratamentos térmicos foram feitos sob atmosfera de hidrogênio. A Figura 3.3 ilustra como foi realizado o tratamento térmico das amostras.

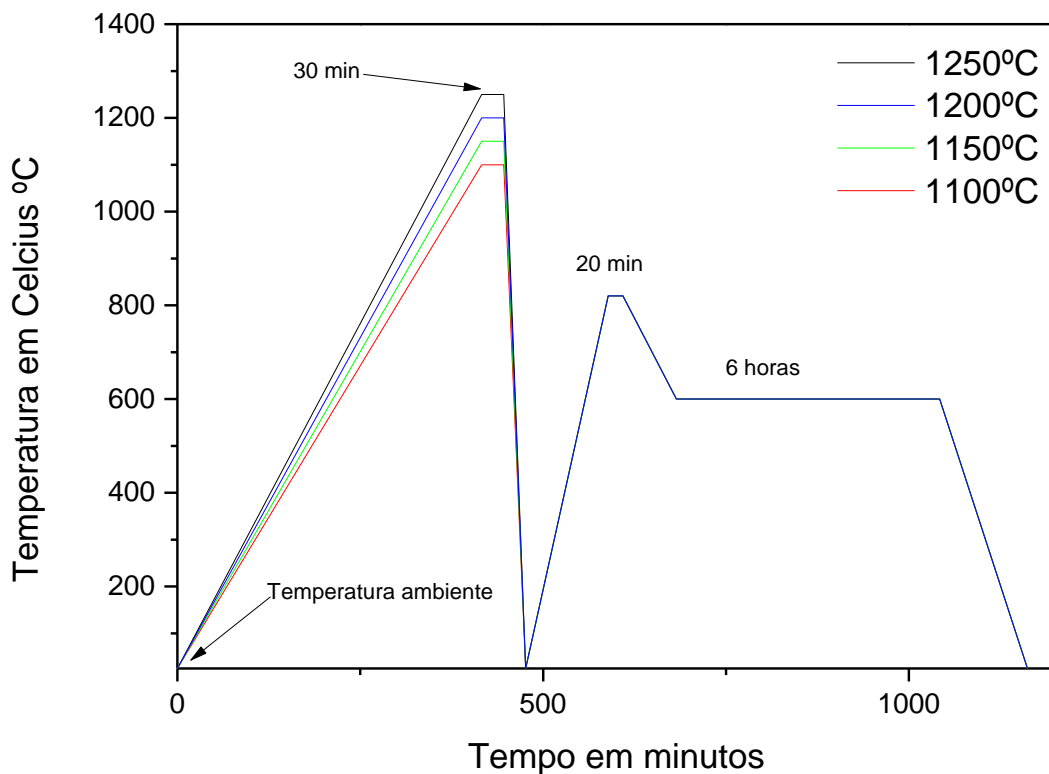


Figura 3.3- Digrama demonstrando como foi feito o tratamento térmico das amostras de Alnico 2 e Alnico 5.

Como visto na Figura 3.3, realizou-se de quatro temperaturas de solubilização (1250 °C, 1200 °C, 1150 °C, 1100 °C), sendo cada solubilização é um tratamento térmico. Após a solubilização, o tratamento térmico foi idêntico para todas as amostras, ou seja, um resfriamento rápido até a temperatura ambiente, onde a amostra voltou para o forno na temperatura de 820°C

por 20 minutos para na sequência ser submetido a um resfriamento até 600°C, onde foi mantido por 6 horas; por último, foi realizado o resfriamento térmico até a temperatura ambiente.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno resistivo tubular (marca *Elite thermal Systems limited*, modelo nº TSH16/50/180-2416). Este forno foi programado com o tratamento padrão das referências [36] e [45], representado na Figura 3.3. Este tipo de tratamento foi denominado “tratamento padrão (TP)”. Após a temperatura de solubilização a amostra é retirada do forno rapidamente para evitar a formação da fase γ , como descrito no trabalho de H. M. Dillon (2014) [20]. Todo o processo de tratamento térmico ocorreu sob atmosfera de hidrogênio em fluxo contínuo. Também foi feita uma amostra na temperatura de solubilização de 1100°C, porém essa amostra foi resfriada rapidamente com ajuda de água em temperatura ambiente, aplicada diretamente no tubo de quartzo ao ser retirado do forno. Uma foto do forno utilizado pode ser vista na Figura 3.4.



Figura 3.4- Forno tubular utilizado no preparo das amostras. Na mesma figura é possível ver o cilindro de hidrogênio utilizado e o aparato de fluxo contínuo.

Após o tratamento térmico, as amostras de Alnico 2 e Alnico 5 (em forma de pó ou pastilha) foram encaminhadas para a caracterização.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas realizou-se a técnica de difração de raios X. Os difratogramas de raios X foram realizados em dois difratogramas, um de fonte cobre e o outro de fonte de cobalto, isso ocorreu por razões adversas, porém não houve nenhum problema nas interpretações dos dados obtidos. Um difratômetro utilizado foi o de marca SHIMADZU, modelo XDR-6000, em temperatura ambiente, operando em geometria $\theta - 2\theta$ (configuração de Bragg- Brentano), com tubo de cobre, utilizando radiações K_{α} do Cu ($\lambda_1 = 1,540560 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,544390 \text{ \AA}$); o outro é de mesma marca e modelo operando na mesma geometria, porém com um tubo de cobalto, utilizando as radiações K_{α} do Co ($\lambda_1 = 1,789190 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,793210 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de 2h cada medida, em um intervalo angular de 20° a 120° .

Para a análise dos difratogramas obtidos, foram utilizados os arquivos ICDD e um programa específico para identificação de fase. Posteriormente, os difratogramas foram refinados através do método de Rietveld, utilizando-se o programa FullProf, onde se foram obtidos os parâmetros de rede e a proporção (em porcentagem) das fases presentes.

3.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Na Figura 3.5 está esquematizado o espectrômetro Mössbauer utilizados nas medidas de caracterização hiperfinas.

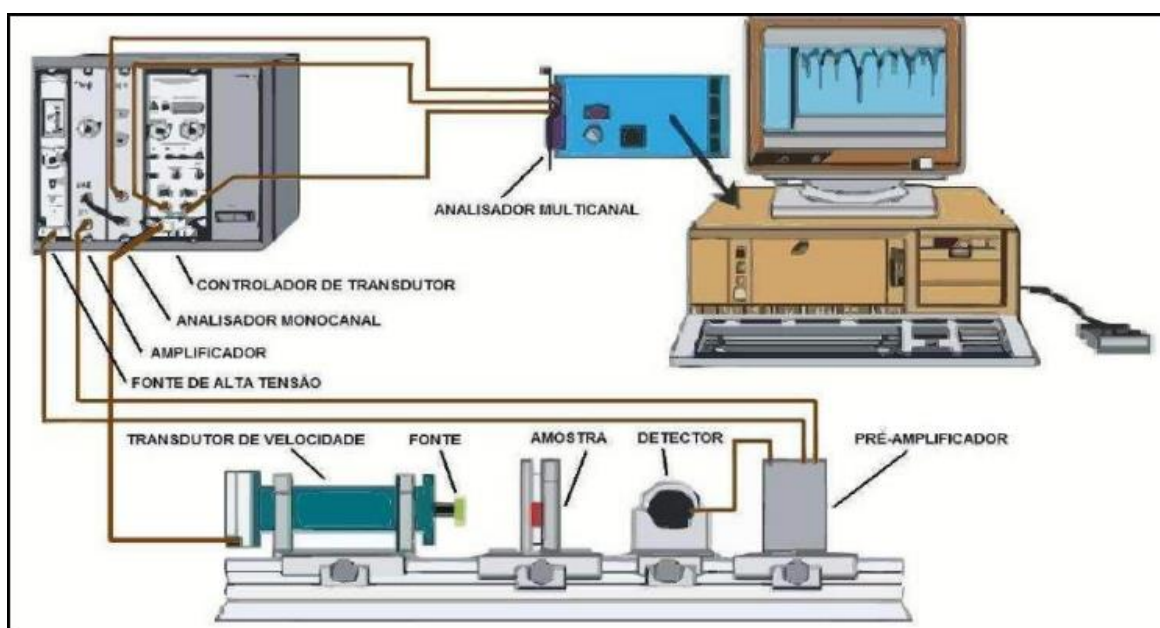


Figura 3.5- Representação do equipamento utilizado para a caracterização da espectroscopia Mössbauer.

O equipamento é composto por:

- Transdutor de velocidade – modelo MA 351 – marca Halder Elektronik GmbH.
- Controlador de transdutor – modelo MR 351 – marca Halder Elektronik GmbH.
- Detector de estado sólido – marca LND.
- Detector Pré-amplificador – modelo 2101/N – marca CANBERRA.
- Amplificador – modelo 2024 – marca CANBERRA.
- Analisador multicanal – modelo MCS 32 – marca EG&G ORTEC.
- Analisador monocanal – modelo 550 A – marca EG&G ORTEC.
- Controlador de temperatura (Lake Shore) modelo 331.
- Fonte de tensão – modelo 556 – marca ORTEC.
- Computador de mesa.

As medidas foram conduzidas em temperatura ambiente, com uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, de atividade aproximadamente de 25 mCi.

A análise de dados foi realizada com o programa de ajuste NORMOS, que se utiliza do ambiente DOS para o funcionamento e aplica o critério matemático dos mínimos quadrados. Nesse programa, cada sítio é representado por um subspectro individual e a soma de todos os subspectros, ajusta o espectro total. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica de ressonância nuclear de isótopos iguais, sendo este trabalho o isótopo utilizado o ^{57}Fe , ou seja, existe ^{57}Fe na fonte de radiação e na amostra¹². A fonte radioativa fica sob um movimento oscilatório linear (vai e vem), isso leva como consequência a um efeito Doppler que muda (levemente) a energia do raio gama, sendo possível a varredura das energias nuclear do ^{57}Fe e assim o conhecimento de seus campos hiperfino (parâmetros hiperfinos). Os parâmetros estudados foram:

- I. Valor médio da distribuição de campo magnético hiperfino ($B_{hf}^* (T)$),
- II. Desdobramento isomérico ($\delta (mm\backslash s)$),
- III. Largura da linha à meia altura ($\Gamma (mm\backslash s)$),
- IV. Razão entre a intensidade das linhas 2 e 3 (A_{23})

Que diz respeito a razão entre as linhas 2 e 3 (A_{23}), foi feita uma análise do ângulo θ entre as nanoplacas e o ângulo de voo dos raios gama. Esta análise foi feita utilizando a equação 3.1

¹² A ocorrência de ^{57}Fe na natureza de aproximadamente de 3%, então em qualquer amostra com ferro, 3% do ferro será do isótopo ^{57}Fe .

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{\left(\frac{A_{23}}{4} - 1 \right)}{\left(\frac{A_{23}}{4} + 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias aqui apresentadas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio SHIMADZU SuperScan SS-550, como mostrado na Figura 3.6.



Figura 3.6- Microscópio de varredura eletrônica utilizado neste trabalho.

O equipamento se encontra na COMCAP/UEM. Previamente às análises, as amostras foram recobertas por um filme condutor de ouro através do processo de pulverização catódica (*Sputtering*).

3.2.4 MAGNETIZAÇÃO

Esta técnica foi realizada para determinar os parâmetros magnéticos das amostras preparadas, tais como M_{sat} , B_r , H_c .

As medidas de magnetização foram realizadas no Grupo de Magnetismo e Supercondutividade do IF-URGS, em um magnetômetro de amostra vibrante (PPMS - Quantum Design). Com os dados obtidos das medidas de magnetização, foi feita uma comparação entre as amostras que possuíam nanoplacas e as amostras sem nanoplacas, essa comparação foi realizada em relação as propriedades de coercividade, remanência e saturação, com a ajuda da equação (3.2):

$$\eta(\%) = \frac{V_N - V_{SN}}{V_{SN}} * 100 \quad (3.2)$$

onde V_N representa a coercividade, remanência ou saturação de uma amostra com nanoplacas, e V_{SN} representa coercividade, remanência ou saturação de uma amostra sem nanoplaca.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados a seguir serão apresentados primeiro para a liga de Alnico 2, e em seguida Alnico 5. A caracterização de cada liga seguirá a seguinte ordem das técnicas, acompanhadas de suas respectivas discussões:

- i. Difração de raios X (DRX);
- ii. Espectroscopia Mössbauer (EM);
- iii. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV);
- iv. Magnetometria.

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O ALNICO 2

4.1.1 MOAGEM DO ALNICO 2 – SECO E ÚMIDA (DRX)

Inicialmente, foi feita a moagem à seco dos precursores do Alnico 2, como identificado na Tabela 2.1. Para definir o melhor tempo de moagem à seco, foi feito um estudo objetivando observar como os precursores evoluem com o tempo de moagem. Isto pode ser visto na Figura 4.1 onde se percebe que quando misturada manualmente, sem processamento (MSP), os picos que aparecem são dos precursores (como esperado). As fichas utilizadas para identificação das fases estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Tabela mostrando as fichas dos padrões de difração dos precursores utilizados.

Elemento químico do precursor	Ficha da fase observada
Ferro (Fe)	03-065-4899
Níquel (Ni)	03-065-2865
Cobre (Cu)	01-085-1326
Alumínio (Al)	01-089-2769
Cobalto (Co)	00-001-1255

Ainda na Figura 4.1, com uma 1h de moagem, a amostra apresenta os mesmos picos equivalentes no difratograma MSP, porém com menor intensidade. Já com 6h de moagem, observa-se que o pico do alumínio desapareceu, e o do cobre está se incorporando ao maior

pico do ferro. Após 12h de moagem, é possível ver somente os picos do ferro e do níquel, o que se repete para a amostra de 24 h, onde os picos apresentam um maior alargamento, indicando uma desestruturação do pó. A moagem a seco de 6h foi adotada como padrão para esse trabalho. Os DRX's das amostras moídas a seco estão mostrados de uma forma sucinta na Figura 4.1.

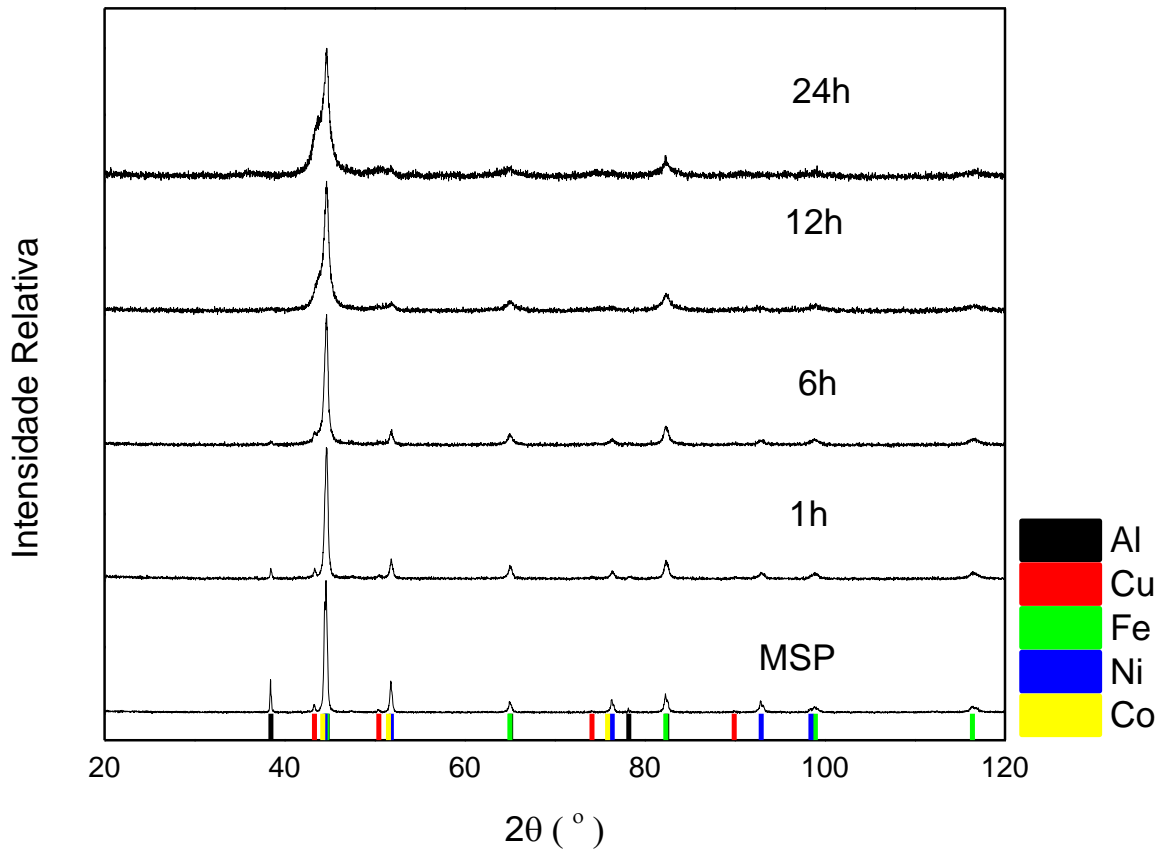


Figura 4.1- Evolução da moagem à seco para os precursores do Alnico 2.

O DRX da amostra de Alnico 2 feita a MP é mostrada na Figura 4.2.

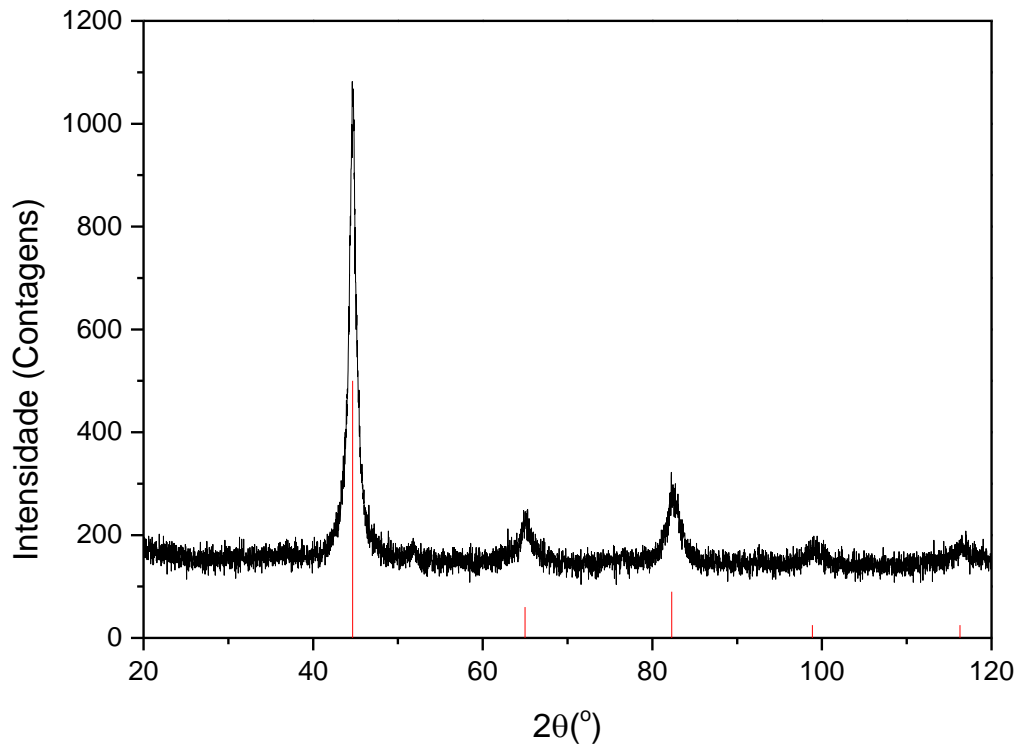


Figura 4.2- Amostra de Alnico 2 processado MP, com seus picos correspondendo à uma estrutura ccc.

Como se pode observar, os picos são condizentes com uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc). Quando comparamos esse difratograma com o difratograma da moagem à seco 6h na Figura 4.1, percebe-se que está presente o mesmo padrão, porém os picos referentes à moagem úmida estão mais alargados, indicando uma maior desestruturação da amostra de Alnico 2 com o procedimento da moagem úmida.

4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Na micrografia da Figura 4.3 apresenta-se o Alnico 2 MSP (i.e: sem nenhum processamento dos precursores, como-recebidos), onde é possível ver partículas de formato aproximadamente esféricas\equixiais. Os tamanhos das partículas variam entre 2,7 μm a 8 μm , aproximadamente.

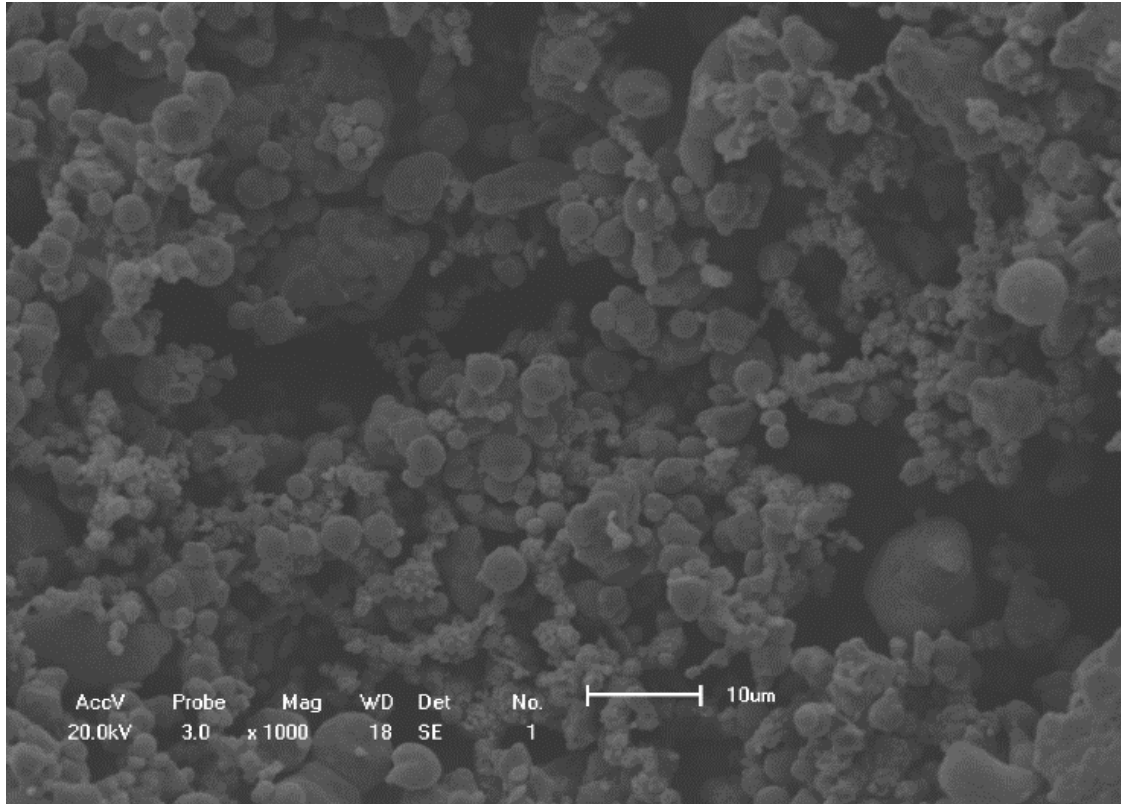


Figura 4.3- Precursores do Alnico 2 MSP.

Na Figura 4.4 se vê as micrografias dos precursores do Alnico 2 moído à seco durante 6 horas. Pode-se ver que os precursores estão mais “achatados” e mais homogêneos em seus tamanhos. Isto se deve ao fato que a matéria prima usada são metais dúcteis e que são facilmente amassados com as continuas colisões das bolas no vaso de moagem. Os diâmetros destas partículas estão na escala de dezenas de micrômetros. .

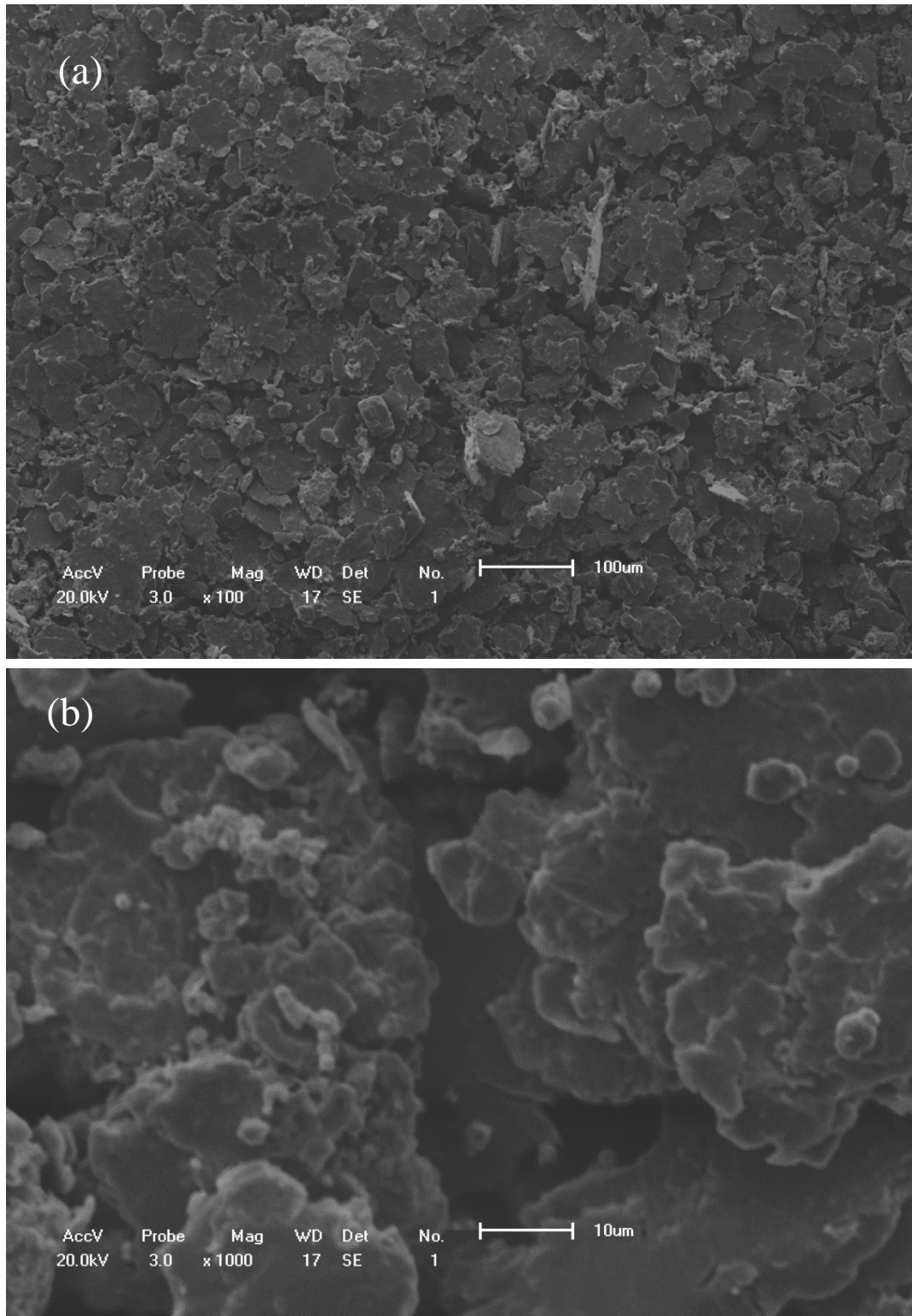


Figura 4.4- Precursores do Alnico 2 com 6 horas de moagem. Na figura (a) temos uma magnificação de 100 e na figura (b) temos uma magnificação de 1000.

Na Figura 4.5 temos os precursores do Alnico 2 processados por moagem padrão (MP). Nestas micrografias é possível ver (principalmente na Figura 4.5(b)) que com a moagem foi possível alcançar a escala nanométrica, com partículas na forma de nanoplacas.

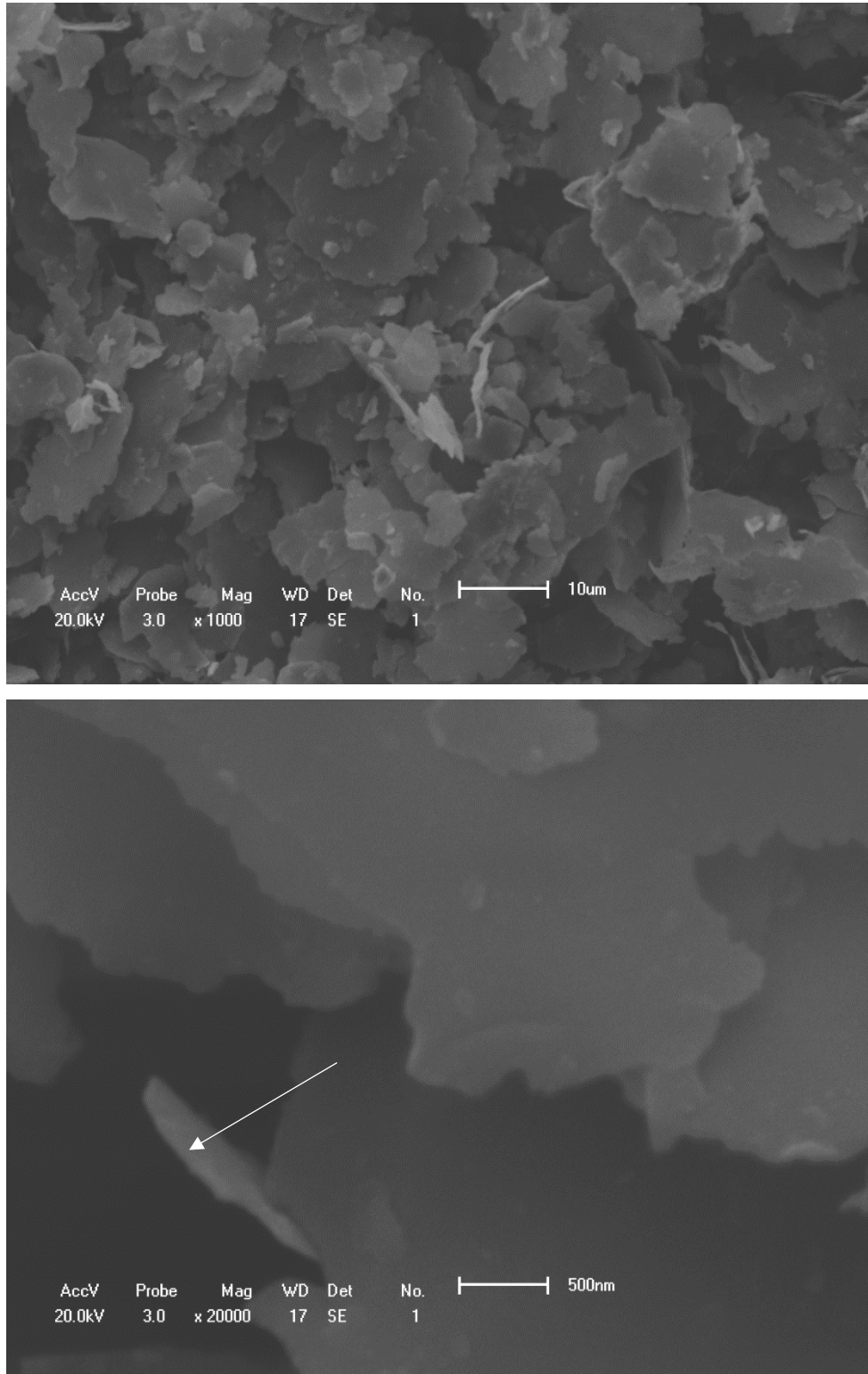


Figura 4.5 - Precursores do Alnico 2 feitos com MP. Na figura (a) vê-se uma magnificação de 1000, na figura (b) uma magnificação 20000, na figura.

Na Figura 4.5(b) pode-se visualizar com maior clareza as escalas de tamanho, onde é possível verificar que uma das espessuras destas partículas tem aproximadamente 29,4 nm, indicada pela fecha. Os diâmetros médios têm vários μm , de onde resulta uma grande razão de aspecto.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Foi feita a espectroscopia Mössbauer dos precursores do Alnico 2 em MP, cujo resultado é mostrado na Figura 4.6.

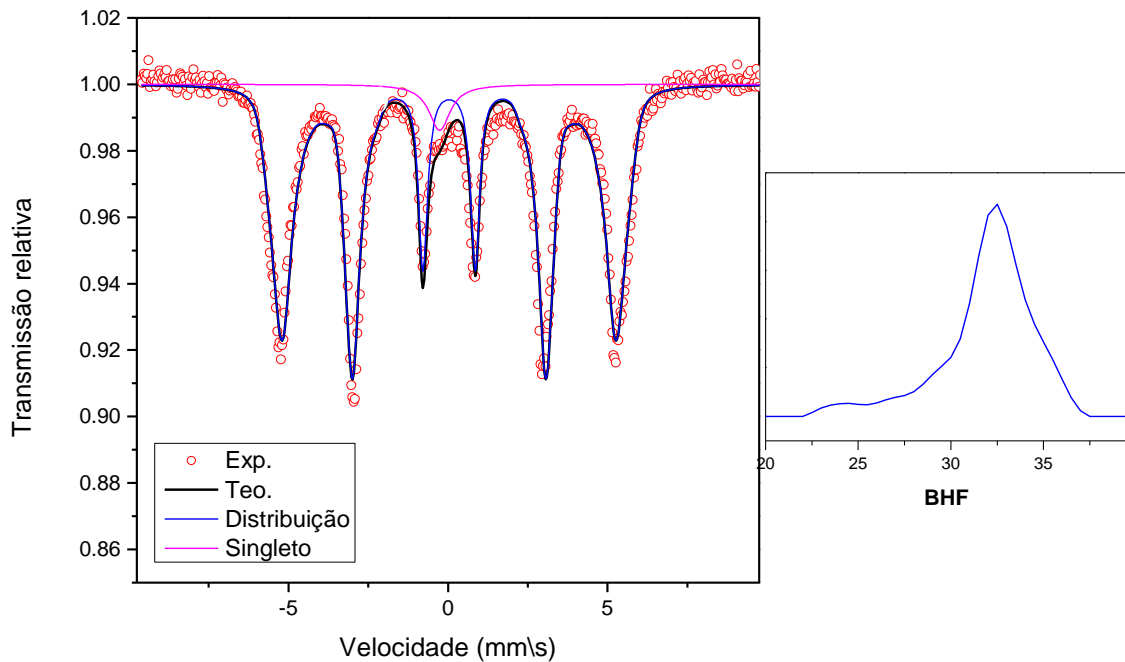


Figura 4.6- Espectro Mössbauer de uma amostra dos precursores do Alnico 2 feito com MP.

Como se pode ver, o ajuste do espectro Mössbauer foi realizado com uma distribuição de campo magnético hiperfino B_{hf} e um singleto discreto. Os valores obtidos dos parâmetros estudados foram: $B_{hf}^* = 31,88 \text{ T}$, $\delta = 0,036 \text{ mm/s}$, $\Gamma = 0,28 \text{ mm/s}$ e $A_{23} = 2,474 \text{ e}$, no que diz respeito ao singleto, os valores dos parâmetros estudados são: $\delta = -0,07 \text{ mm/s}$, $\Gamma = 0,80 \text{ mm/s}$. Chama a atenção nesta medida que as intensidades entre as linhas 3 e 2 (ou 6 e 5) não obedeceram a relação 3:2. Isso é atribuído à orientação preferencial da amostra com partículas (nanoplasas), que se acomodaram na porta amostra Mössbauer dispostas

perpendicularmente ao feixe de raios gama. Foi possível calcular utilizando a relação 3.1 , em uma aproximação média, os domínios magnéticos das nanoplacas estão em um ângulo de 60° em relação ao voo do raio gama. Ao sexteto pode-se atribuir uma liga metálica rica em ferro, e ao singlete uma liga metálica com pouco ferro, ambos formados durante o processo de moagem.

4.1.4 MAGNETIZAÇÃO

Realizou-se a análise da magnetização em função do campo magnético externo aplicado (curva de histerese) na amostra de Alnico 2 feito em MP, mostrado na Figura 4.7 abaixo.

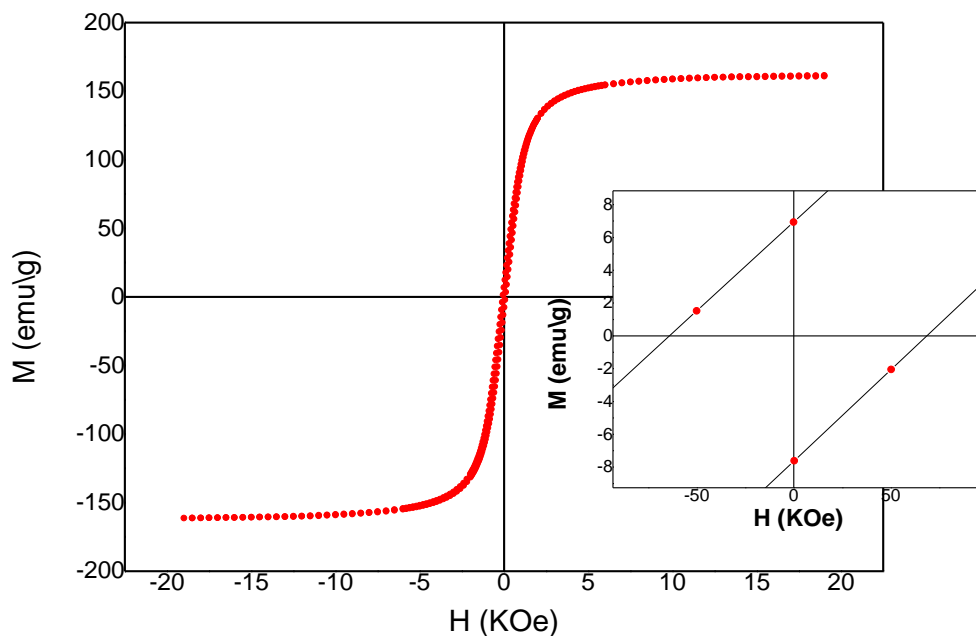


Figura 4.7- Curva de histerese do Alnico 2 feito sob MP.

Pode-se ver pela curva de histerese que o material apresenta propriedades ferromagnéticas. Os parâmetros encontrados nessa curva foram, $H_c = 66,33 \text{ Oe}$, $B_r = 7,25 \text{ emu/g}$ e $B_s = 161,1 \text{ emu/g}$.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO PADRÃO DO ALNICO 2 – PÓ E PASTILHA

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 4.8 é apresentado o difratograma do Alnico 2 TP (solubilização 1250 °C) na forma de pó e na Figura 4.9 na forma de pastilha.

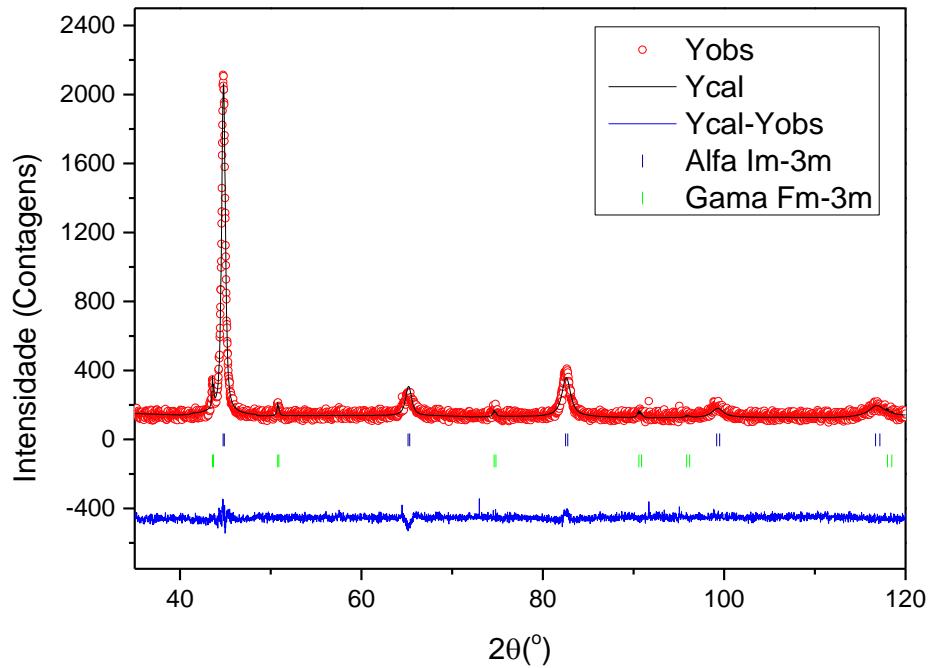


Figura 4.8- Difratograma do Alnico 2 em forma de pó-TP.

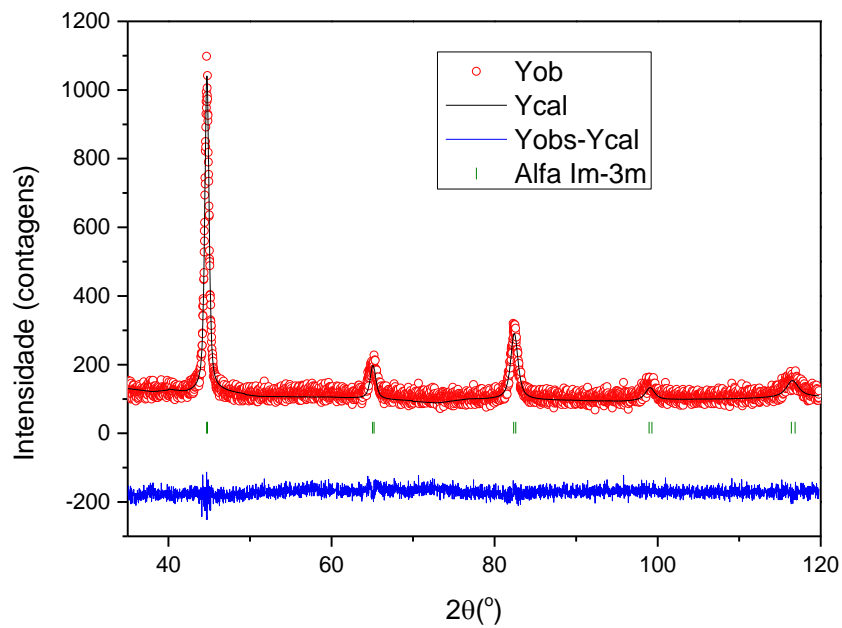


Figura 4.9- Difratograma do Alnico 2 em forma de pastilha – TP.

Pela Figura 4.8 se observa a presença de duas fases: uma cúbica de corpo centrado e grupo espacial Im-3m, correspondente à fase α , e outra, uma cúbica de face centrada e grupo espacial Fm-3m, correspondente à fase γ . Os parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld para a fase α são, $a_\alpha = 2,8614 (\pm 0,0003) \text{ \AA}$ e para a fase γ são, $a_\gamma = 3,59435 (\pm 0,00028) \text{ \AA}$. Os valores de ajuste do refinamento foram $R_{wp} = 28,2$ e $R_{exp} = 24,46$. Os valores do parâmetro de rede da fase α corroboram os do trabalho de W. Schäfer et al, [46], que fez o uso da caracterização por difração de nêutrons. Na Figura 4.9 (Alnico 2-pastilha-TP), foi observado a presença de uma única fase, cúbica de corpo centrado e grupo espacial Im-3m, correspondente à fase α . Os parâmetros de rede calculados foram $a_\alpha = 2,86615 \pm 0,00051$, e os valores de ajuste do refinamento foram $R_{wp} = 34,5$ e $R_{exp} = 28,4$. Nas duas figuras, as bolinhas vermelhas abertas representa a contagem experimental observada, o linha preta, o valor calculado pelo programa FullProf, e a linha azul a diferença entre o valor calculado e observado.

4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

As micrografias do Alnico 2 TP podem ser vistas na Figura 4.10. Quando comparamos as micrografias da Figura 4.5 com as micrografias da Figura 4.10, observa-se uma mudança na forma das nanoplacas, que se apresentam mais arredondadas, provavelmente por um processo de crescimento de grãos e diminuição da área superficial devido ao tratamento térmico.

As micrografias da Figura 4.11, são da mesma amostra (Alnico 2) da Figura 4.10, porém prensada na forma de pastilha.

Neste caso (pastilha), “arrancou-se” um pedaço da peça tratada para expor o arranjo de nanoplacas (caso isso fosse possível). Observa-se pela Figura 4.11(a e b) que as nanoplacas permanecem visíveis, com alguma união entre elas (sinterização) e crescimento do grão, evidenciado pela presença de pequenas e generalizadas “protuberâncias” arredondadas nas superfícies expostas.

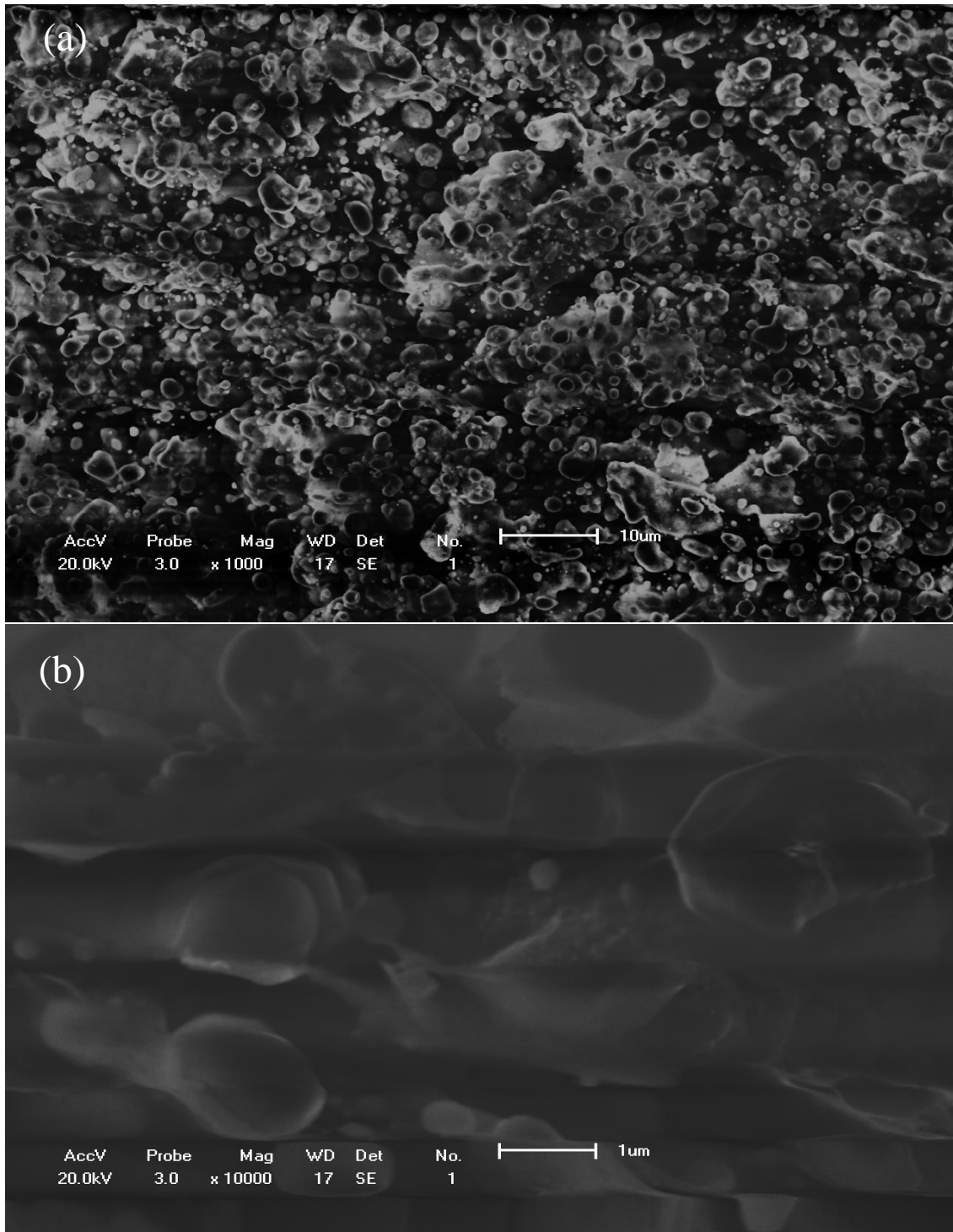


Figura 4.10- Amostra em pó de Alnico 2 TP. Na figura (a) mostra-se uma magnificação de 1000, na figura (b) magnificação de 10000.

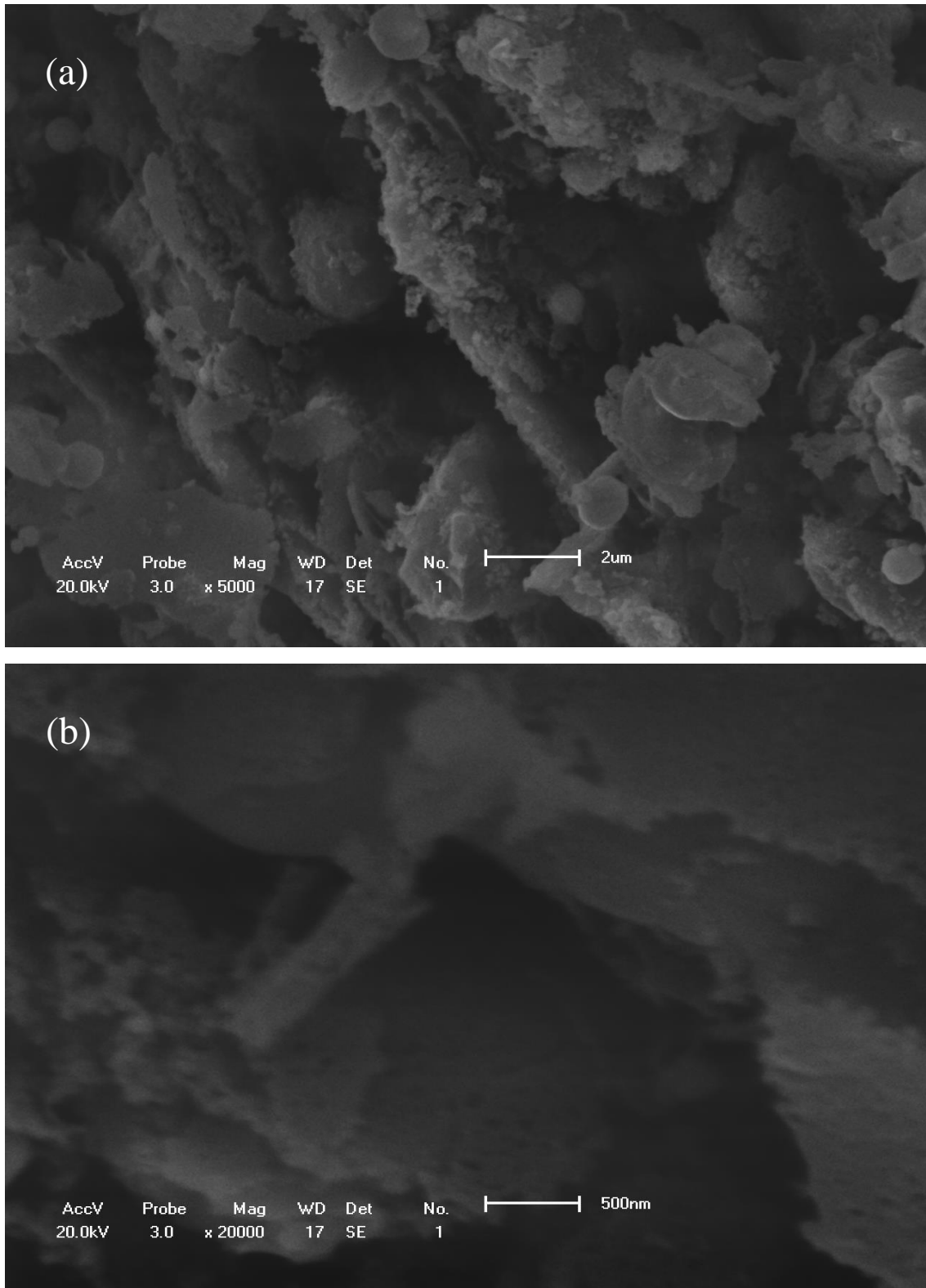


Figura 4.11- Amostra em pastilha de Alnico 2 TP. Na figura (a) observa-se a magnificação de 5000, na figura (b) magnificação de 20000.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Na Figura 4.12, vê-se o espectro Mössbauer do Alnico 2 TP em pó.

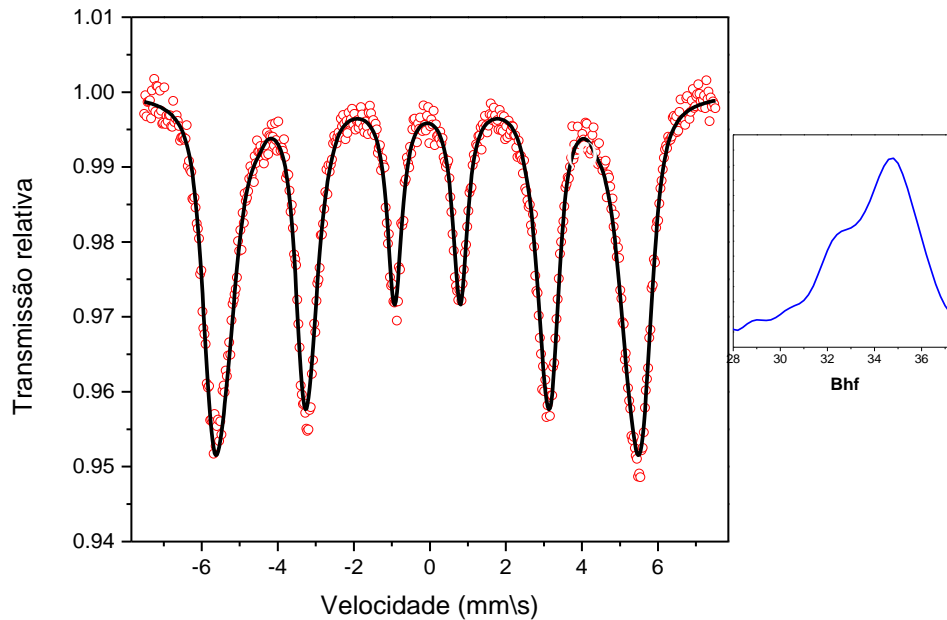


Figura 4.12- Espectroscopia Mössbauer do Alnico 2 TP em pó.

Esse espectro foi ajustado com uma distribuição de campo hiperfino B_{hf} . Os valores dos parâmetros coletados foram: $\delta = 0,045 \text{ mm}\backslash\text{s}$, $\Gamma = 0,30 \text{ mm}\backslash\text{s}$ e $A_{23} = 2,5138$. Quando comparadas as linhas 3 e 2 com as da Figura 4.12, percebe-se que na amostra solubilizada houve uma diminuição da linha 2 e relação a 3, mostrando que a orientação criada pelas nanoplacas diminui após o tratamento térmico TP, provavelmente pela mudança do formato das partículas.

O cálculo aproximado do ângulo de inclinação do voo do raio gama foi de 55° em relação às nanoplacas.

4.2.4 MAGNETIZAÇÃO

Na Figura 4.13 e Figura 4.14, é mostrado a medida de magnetização em função do campo magnético da mesma amostra (Alnico 2 TP partilhado), porém na primeira medida realizada, de modo que a amostra (na forma de disco), o seu diâmetro estivesse paralelo à

orientação do campo magnético aplicado, enquanto que na segunda de modo de medida, o diâmetro do disco estivesse de modo perpendicular. Sendo que todas as outras amostras que foram submetidas a análise de magnetização, são medidas de forma que seus diâmetros fiquem paralelo ao campo aplicado do magnetômetro.

Na Figura 4.15 mostra-se a medida de uma amostra de Alnico 2 pastilhada TP, porém essa amostra foi sintetizada sem a moagem úmida (somente a seca), ou seja, sem as nanoplaças. Já na Figura 4.16 mostra-se a curva de histerese de uma amostra de Alnico 2 adquirida comercialmente.

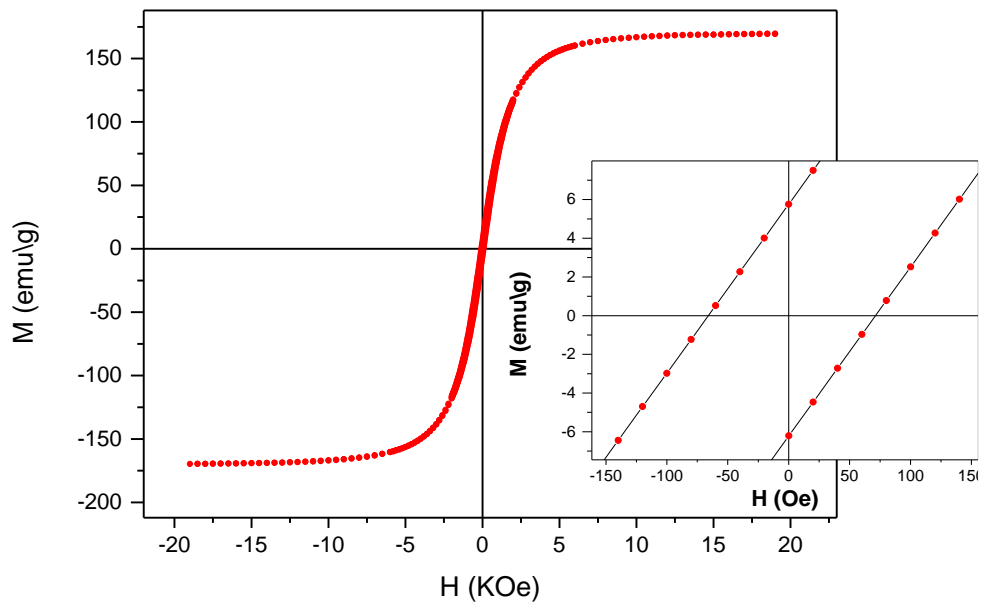


Figura 4.13- Amostra de Alnico 2 em pastilha, medida de forma **paralela** ao plano da amostra, processada com MP e TP.

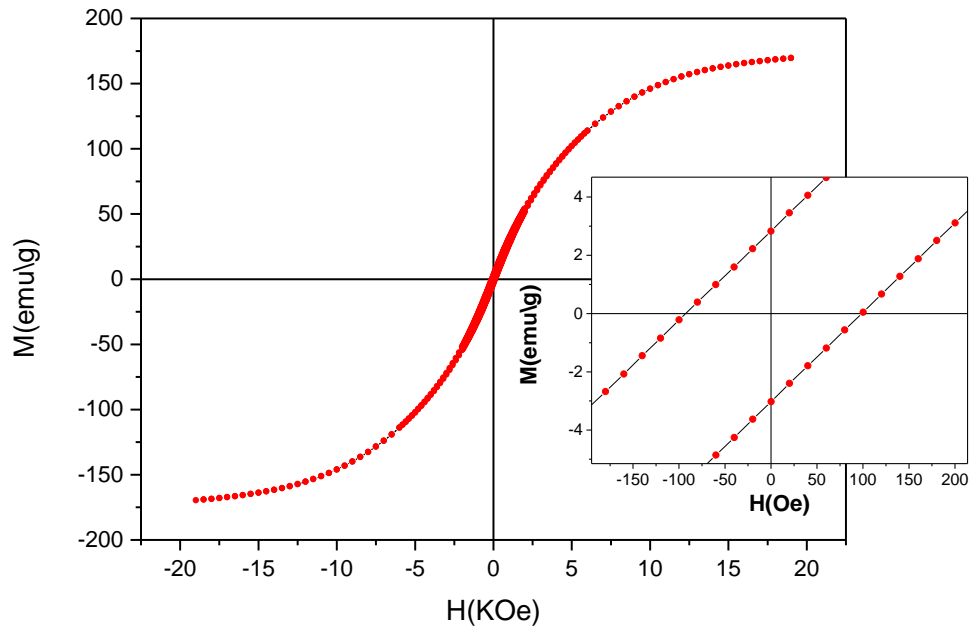


Figura 4.14- Amostra de Alnico 2 em pastilha, medida de forma **perpendicular** ao plano da amostra, processada com MP e TP.

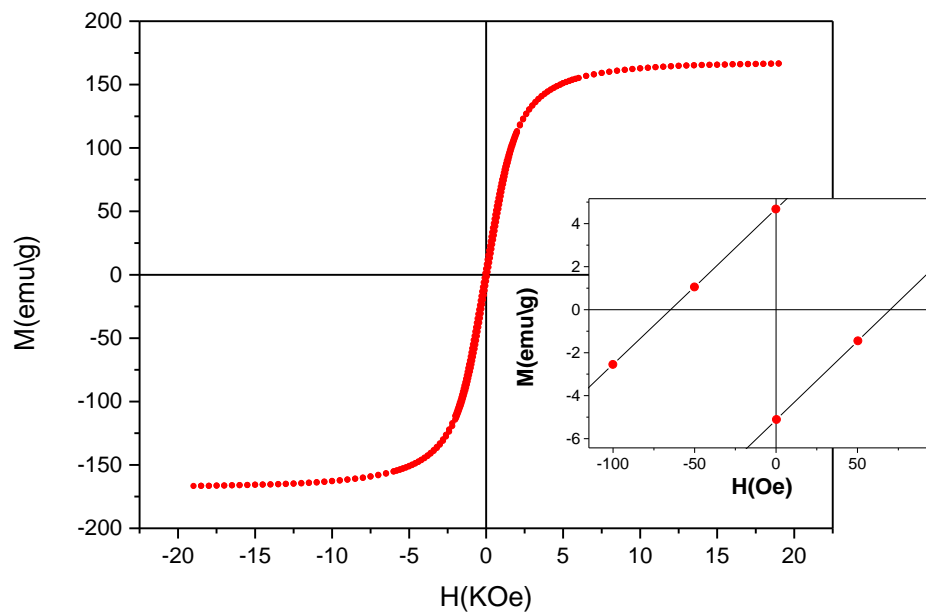


Figura 4.15- Amostra de Alnico 2 em pastilha, processada com somente com moagem a seco e TP.

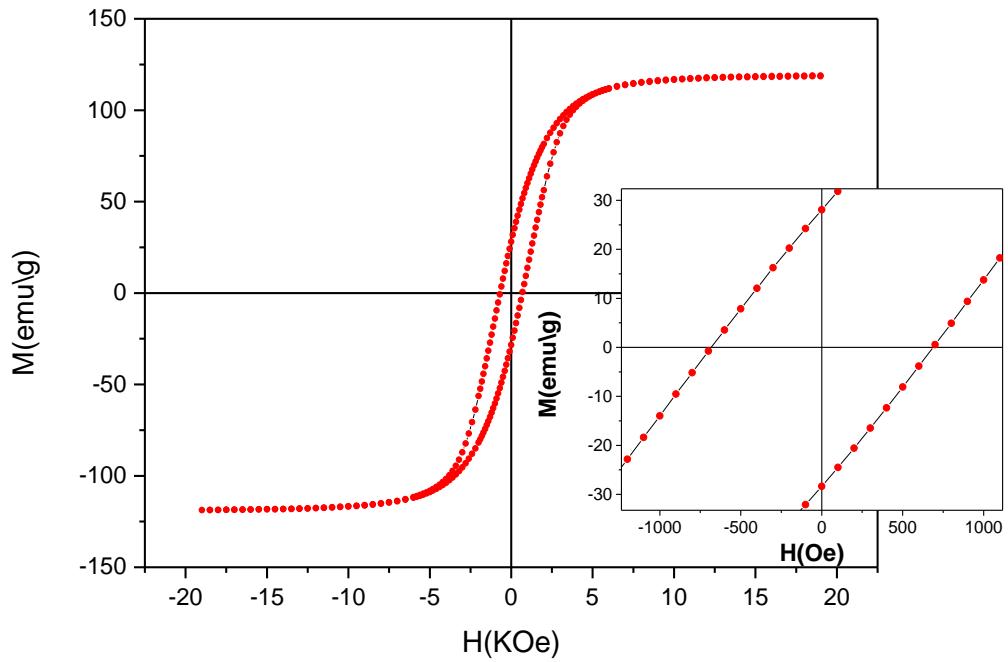


Figura 4.16- Amostra de Alnico 2 adquirida comercialmente.

Na Tabela 4.2, coloca-se os valores para a magnetização remanente M_R , magnetização de saturação M_{Sat} e o campo coercivo H_C de todas as amostras. Quando se compara a amostra Alnico 2 TP-Paralela com a da amostra Alnico 2 TP-sem nanoplacas, e utilizando a equação 3.2, é possível observar, que o campo coercivo H_C aumentou em 1,71% com nanoplaca, a magnetização remanente M_R em 22,42% e a magnetização de saturação em M_{Sat} em 1,62%.

Tabela 4.2— Parâmetros de magnetização.

Amostra	$H_C(Oe)$	$M_R(emu/g)$	$M_{sat}^*(emu/g)$
Alnico 2 TP- Paralela	69	6,0	169,3
Alnico 2 TP- Perpendicular	96	3,0	169,0
Alnico 2 TP-sem nanoplaca	66	5,0	166,0
Alnico 2-comercial	685	16,5	118,8

*Magnetização de saturação medida 15 KOe.

O alto valor do campo coercivo da amostra de Alnico 2 TP-Perpendicular, pode ser justificado com o campo de desmagnetização da amostra

4.3 ESTUDO DO ALNICO 2 SOB VARIAS TEMPERATURAS DE SOLUBILIZAÇÃO

4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foi feito um estudo da liga de Alnico 2 mudando-se a temperatura de solubilização (1200°C, 1150°C e 1100°C), além da temperatura padrão da literatura de 1250°C [36], com o objetivo de comparar a formação da fase α (em comparação a γ). Nas Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19 são observados os difratogramas do Alnico 2 tratados termicamente nas temperaturas já mencionadas, respectivamente; somente foi mudado a temperatura de solubilização e todo o restante do tratamento foi feito conforme o padrão adotado nesse trabalho. O difratograma da Figura 4.20 é a mesma amostra da Figura 4.19, porém resfriado rapidamente. Um resumo dos valores dos parâmetros encontrados nos difratogramas acima pode ser visto na Tabela 4.3.

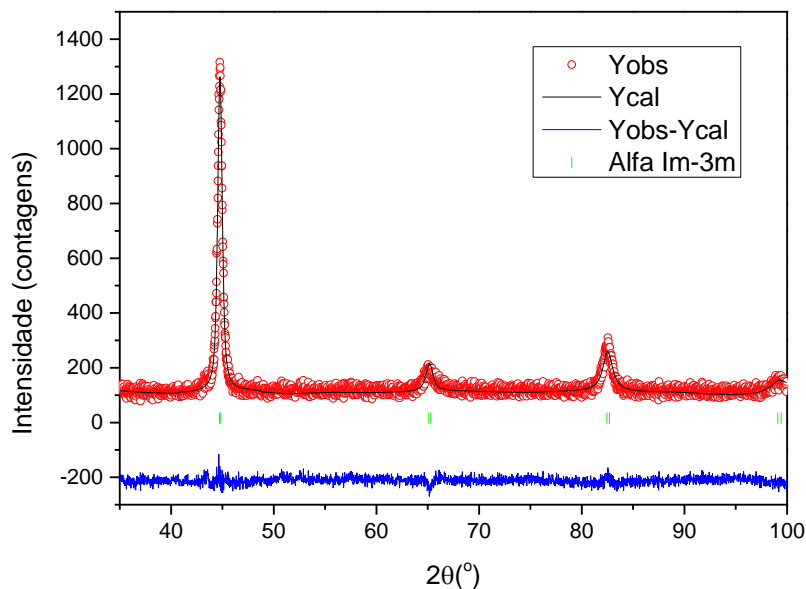


Figura 4.17- Amostra de Alnico 2 em pó solubilizado a 1200°C.

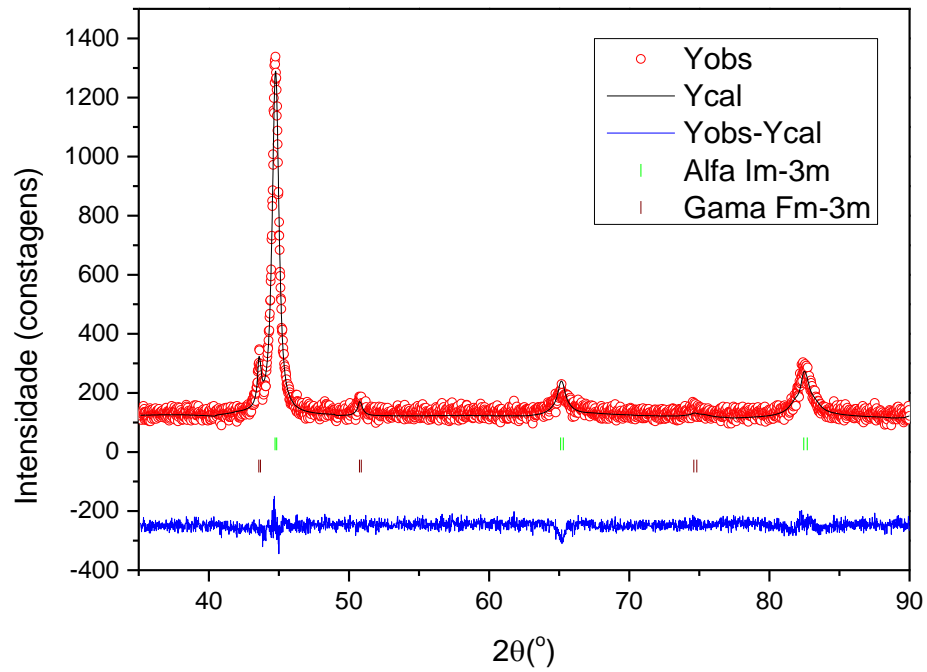


Figura 4.18- Amostra de Alnico 2 em pó solubilizado a 1150°C.

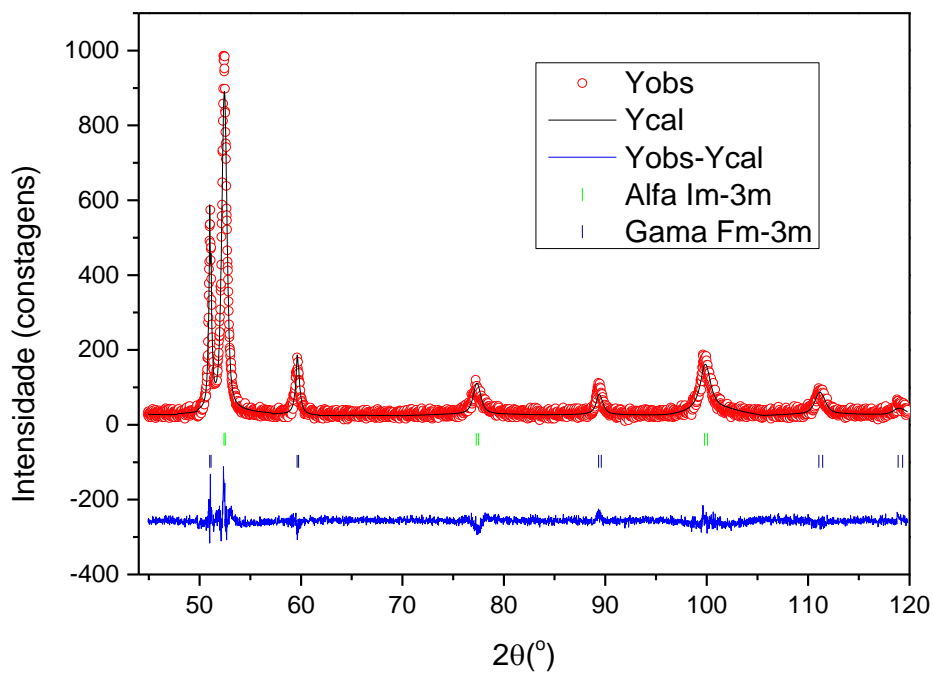


Figura 4.19- Amostra de Alnico 2 em pó solubilizado a 1100°C.

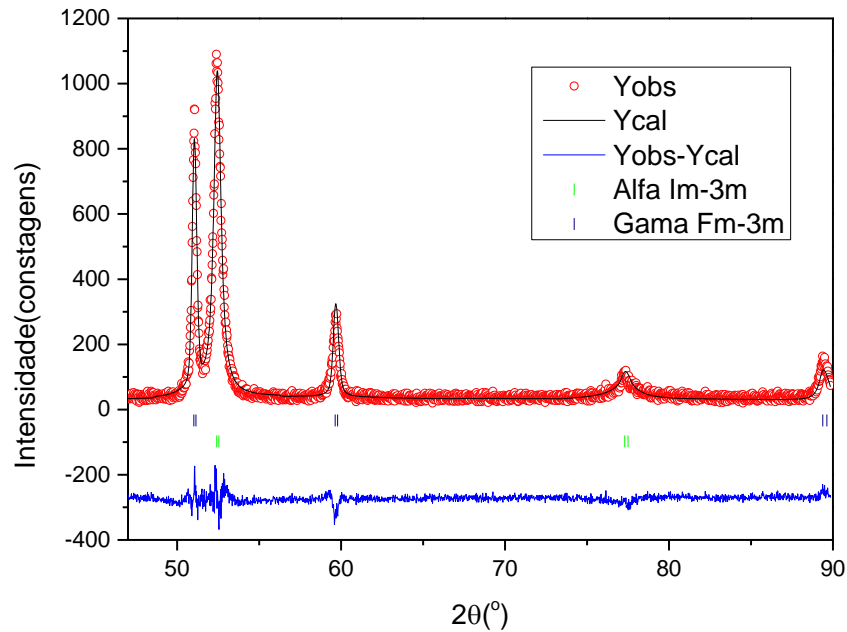


Figura 4.20- Amostra de Alnico 2 em pó solubilizado a 1100°C com resfriamento rápido após a solubilização (*quenching*).

Tabela 4.3- Parâmetros retirados após o refinamento Rietveld dos difratogramas do Alnico 2 em pó.

Temperatura de solubilização (°C)	Fase	Parâmetros de rede (Å)	R_{wp}	R_{exp}
1250	α	2,861	9,05	7,83
	γ	3,594		
1200	α	2,863	10,00	8,62
	γ	—		
1150	α	2,865	9,68	8,06
	γ	3,594		
1100	α	2,865	16,5	13,70
	γ	3,599		
1100- <i>quenching</i>	α	2,864	15,10	11,96
	γ	3,597		

Em todas as amostras contidas na Tabela 4.3, os parâmetros de rede da fase α são basicamente as mesmas, mudando somente na terceira casa depois da vírgula, o que ocorreu também com a fase γ . A Figura 4.21 mostra a proporção da fase α conforme muda a solubilização

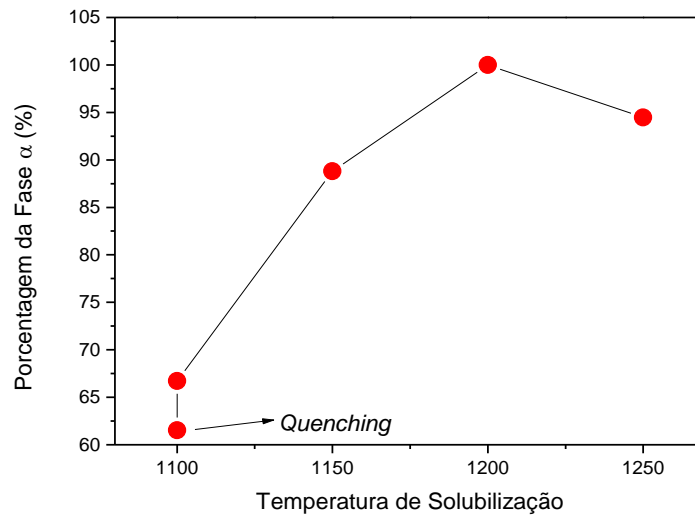


Figura 4.21- Gráfico mostrando a porcentagem de aparecimento da fase α nas amostras de Alnico 2 após diferentes temperaturas de solubilização.

Foi observado na amostra que foi solubilizada a 1200°C, que a fase γ não está presente. A que mais possui a formação desta fase γ é a Alnico 2-1100°C *quenching*. É possível afirmar com esse gráfico que, abaixo de 1200°C, existe uma real tendência da formação fase γ .

A seguir são apresentados os difratogramas das amostras pastilhadas de Alnico 2, solubilizadas a 1200°C, 1150°C, 1100°C e da amostra resfriada rapidamente (*quenching*) a partir de 1100°C. Na Tabela 4.4 estão mostrados os parâmetros de rede das amostras de Alnico 2 pastilhadas com suas respectivas temperaturas de solubilização. Como é possível ver, a fase γ somente se forma na temperatura de 1100°C.

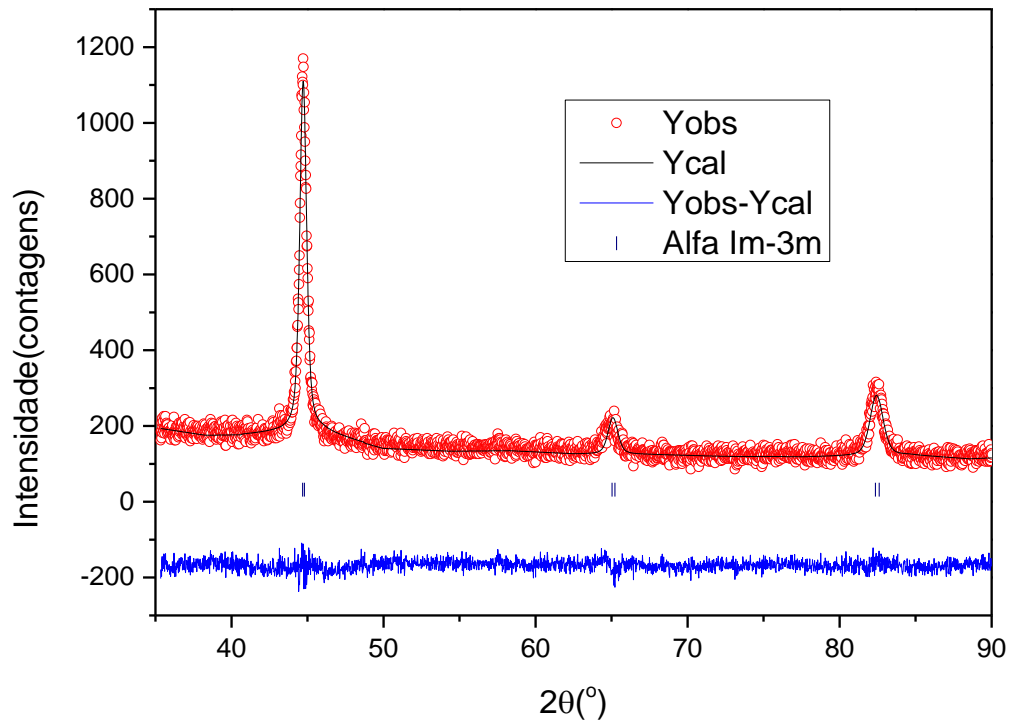


Figura 4.22- Alnico 2 pastilhado e solubilização 1200°C.

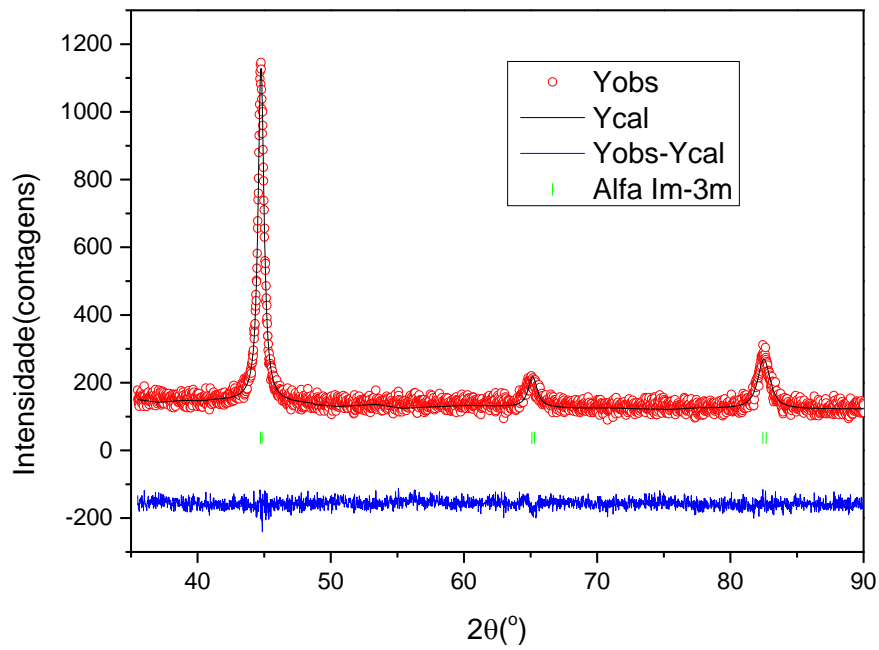


Figura 4.23-Alnico 2 pastilhado e solubilizado 1150°C.

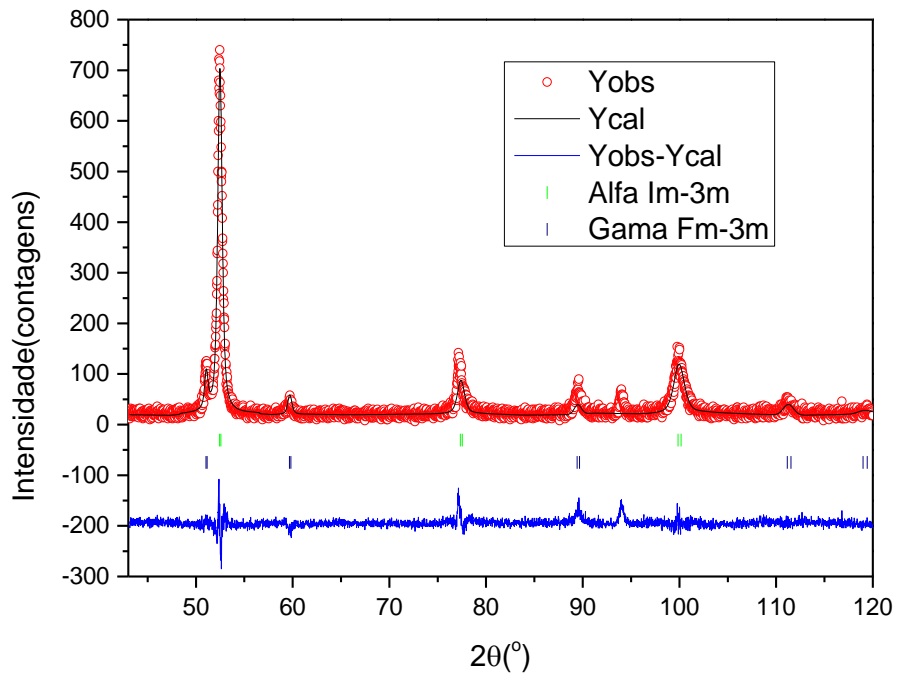


Figura 4.24-Alnico 2 pastilhado e solubilizado a 1100°C.

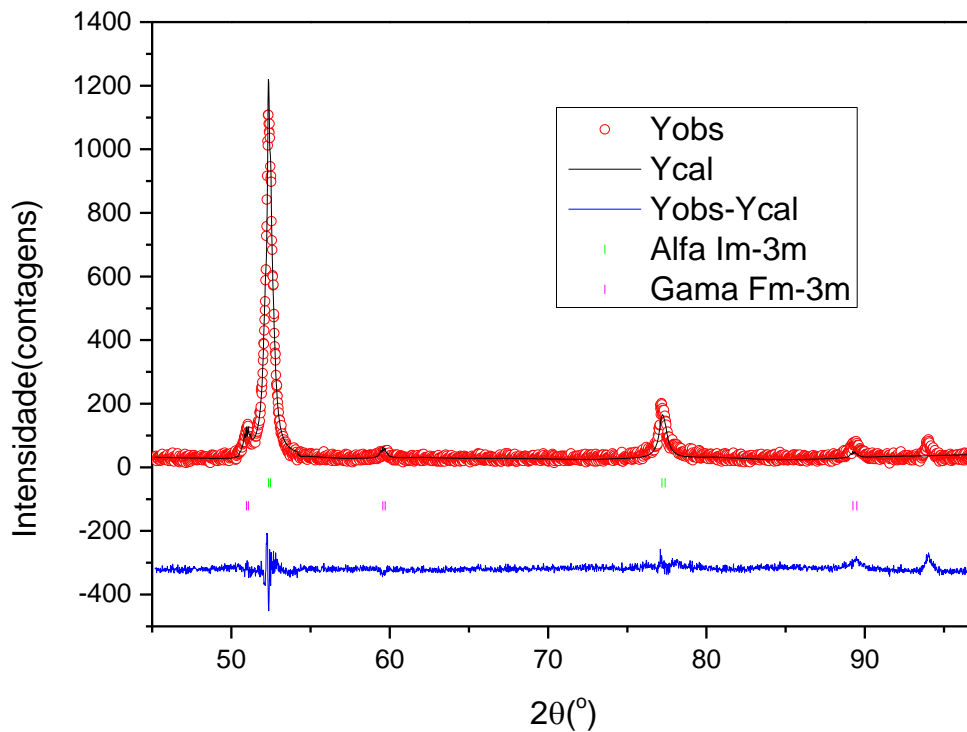


Figura 4.25-Alnico 2 pastilhado solubilizado a 1100°C, com resfriamento rápido após a solubilização (*quenching*).

Tabela 4.4- Parâmetros retirados após o refinamento Rietveld dos difratogramas do Alnico 2 em pastilhas.

Temperatura de solubilização (°C)	Fase	Parâmetros de rede (Å)	R_{wp}	R_{exp}
1250	α	2,866	11,00	8,96
	γ	—		
1200	α	2,865	8,93	7,90
	γ	—		
1150	α	2,863	8,85	8,04
	γ	—		
1100	α	2,862	21,10	16,68
	γ	3,595		
1100-quenching	α	2,868	19,80	14,31
	γ	3,602		

4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Na Figura 4.26 é apresentado o Alnico 2 solubilizado a 1100°C. Como se pode ver, neste tratamento as nanoplacas conservaram melhor sua forma inicial quando comparadas com o tratamento padrão (TP). A espessura, apesar de um evidente trabalho térmico (crescimento do grão), se conservou na escala nanométrica.

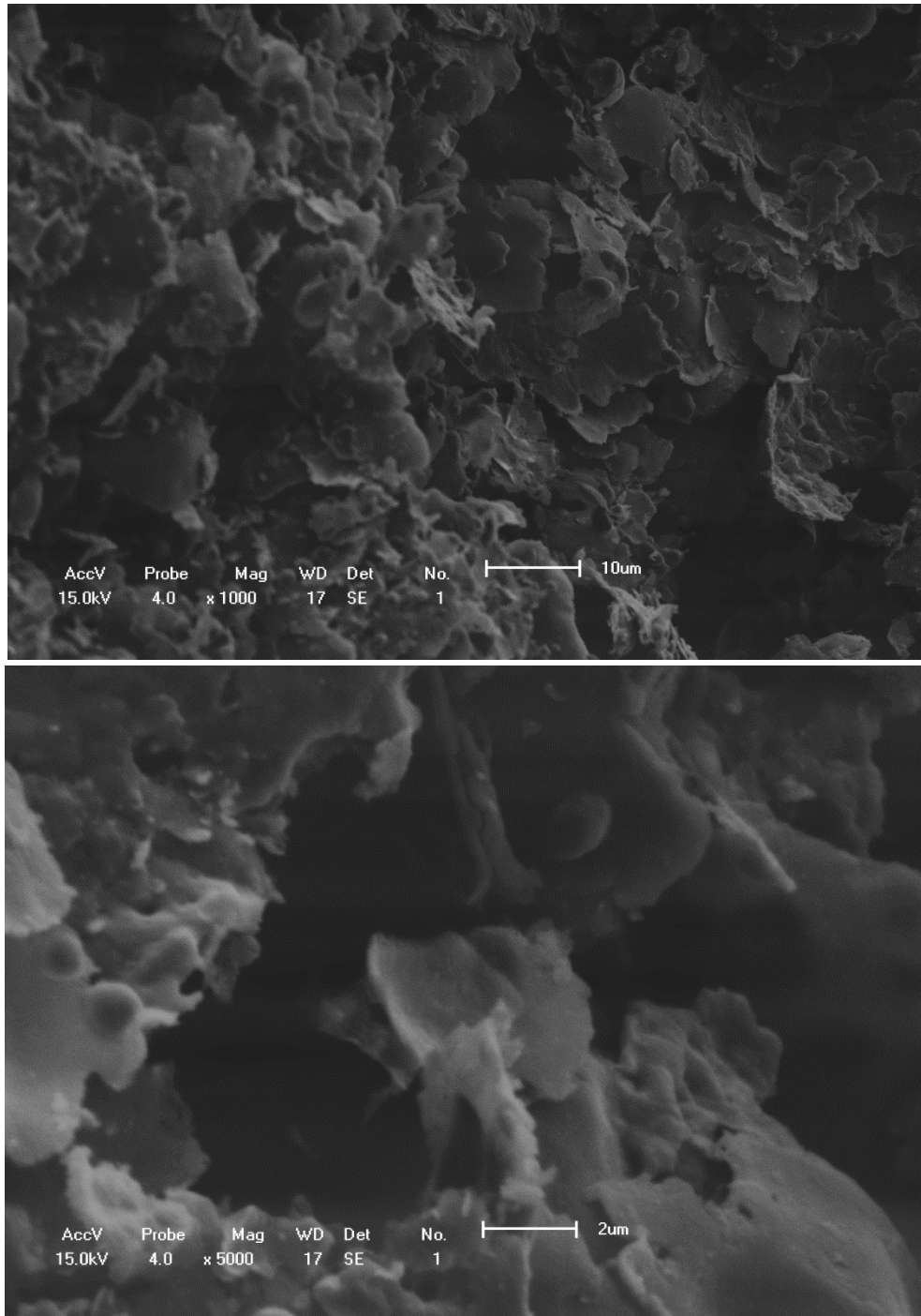


Figura 4.26- Amostra em pastilha de Alnico 2 solubilizada a 1100°C. Na figura (a) observa-se a magnificação de 1000, na figura (b) magnificação de 5000.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Na Figura 4.27 é mostrada o espectro Mössbauer do Alnico 2 em pó solubilizado a 1100°C.

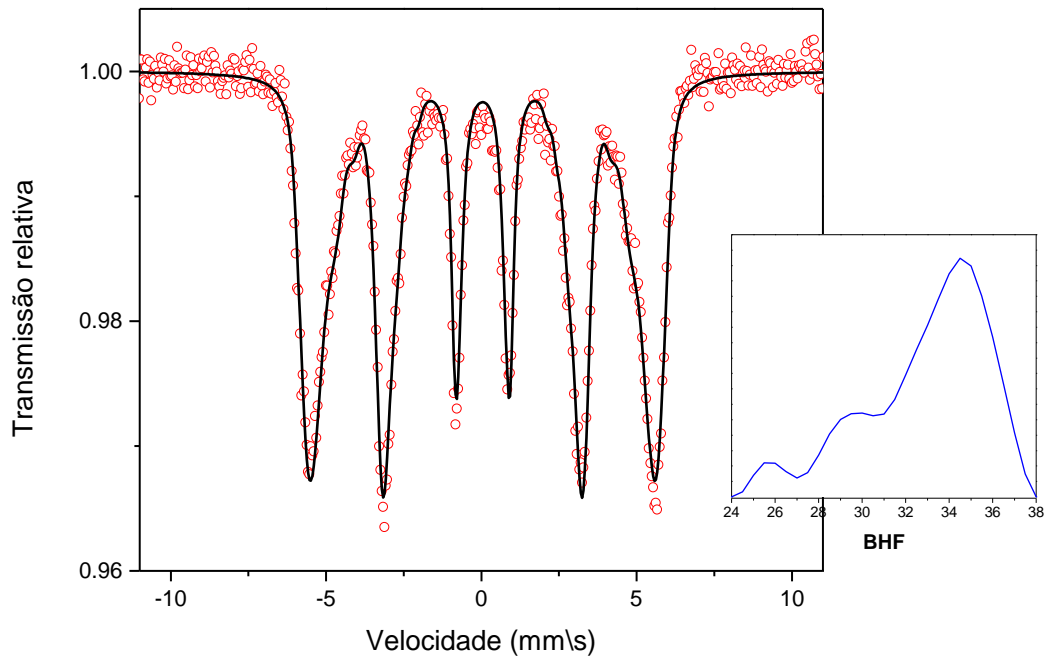


Figura 4.27- Espectro Mössbauer da amostra solubilizada a 1100°C.

Esse espectro foi ajustado com uma distribuição de campo hiperfino B_{hf} . Os valores dos parâmetros coletados foram: $\delta = 0,045 \text{ mm}\backslash\text{s}$, $\Gamma = 0,30 \text{ mm}\backslash\text{s}$ e $A_{23} = 2,1662$. Quando comparadas as linhas 3 e 2 percebe-se que houve uma orientação das nanoplacas. O cálculo aproximado do ângulo de inclinação do voo do raio gama em relação ao plano da nanoplaca, demonstra que se tem um ângulo de 57°.

4.3.4 MAGNETIZAÇÃO

A seguir são apresentadas as magnetizações dos Alnicos 2 pastilhados e solubilizados a 1100°C.

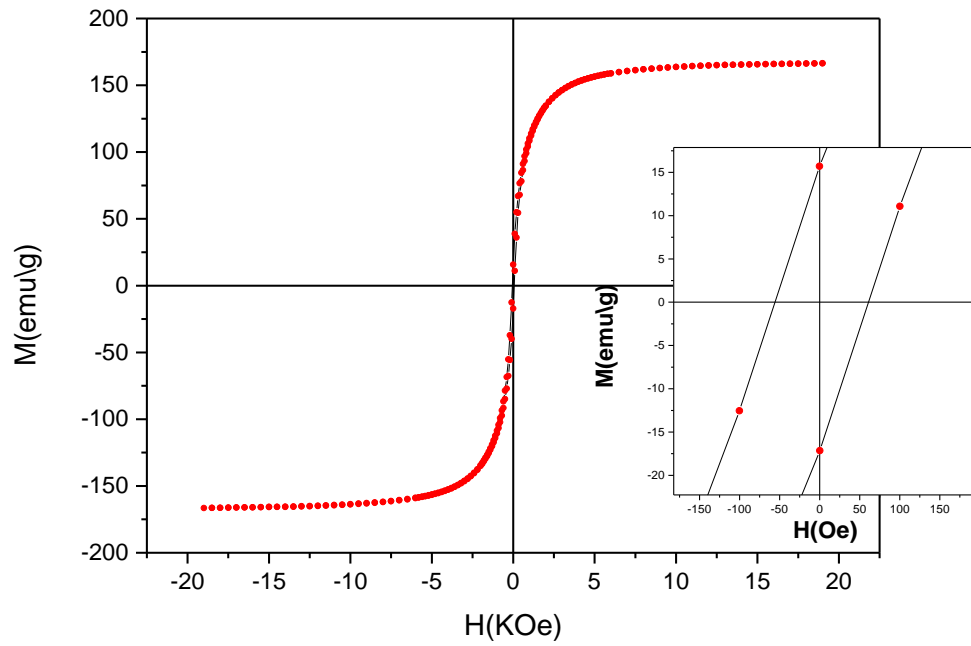


Figura 4.28- Amostra de Alnico 2 em pastilha, processada MP, e tratamento térmico de 1100°C.

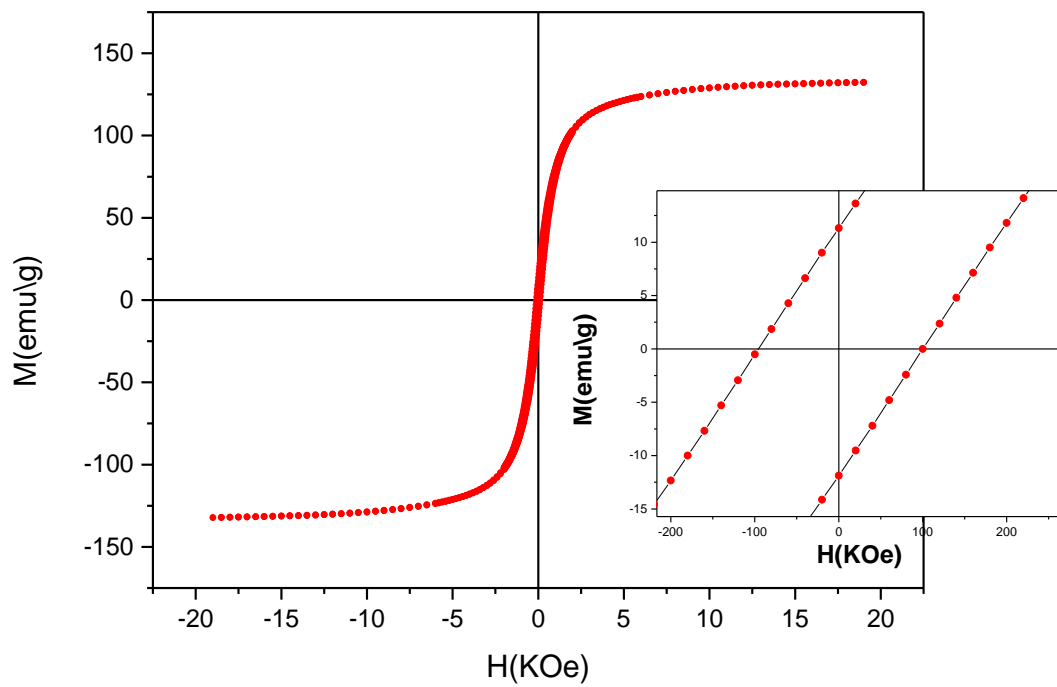


Figura 4.29- Amostra de Alnico 2 em pastilha, processada MP e tratamento térmico de 1100°C, seguido de resfriamento rápido (*quenching*).

Os valores obtidos da magnetização da Figura 4.28 foram $H_c = 58,40 \text{ Oe}$; $M_R = 16,45 \text{ emu/g}$ e $M_{sat} = 166,47 \text{ emu/g}$, enquanto que os valores obtidos na magnetização da Figura 4.29 foram $H_c = 97,87 \text{ Oe}$; $M_R = 11,55 \text{ emu/g}$ e $M_{sat} = 132,20 \text{ emu/g}$. As magnetizações de saturação foram medidas a um campo de 15KOe.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O ALNICO 5

4.4.1 MOAGEM DO ALNICO 5 – SECO E ÚMIDA (DRX)

Como ocorreu com o Alnico 2, foi feito um estudo de qual o melhor tempo de moagem a seco para o Alnico 5. Se fez inicialmente um difratograma da amostra sem processamento MSP, como consta na Figura 4.30.

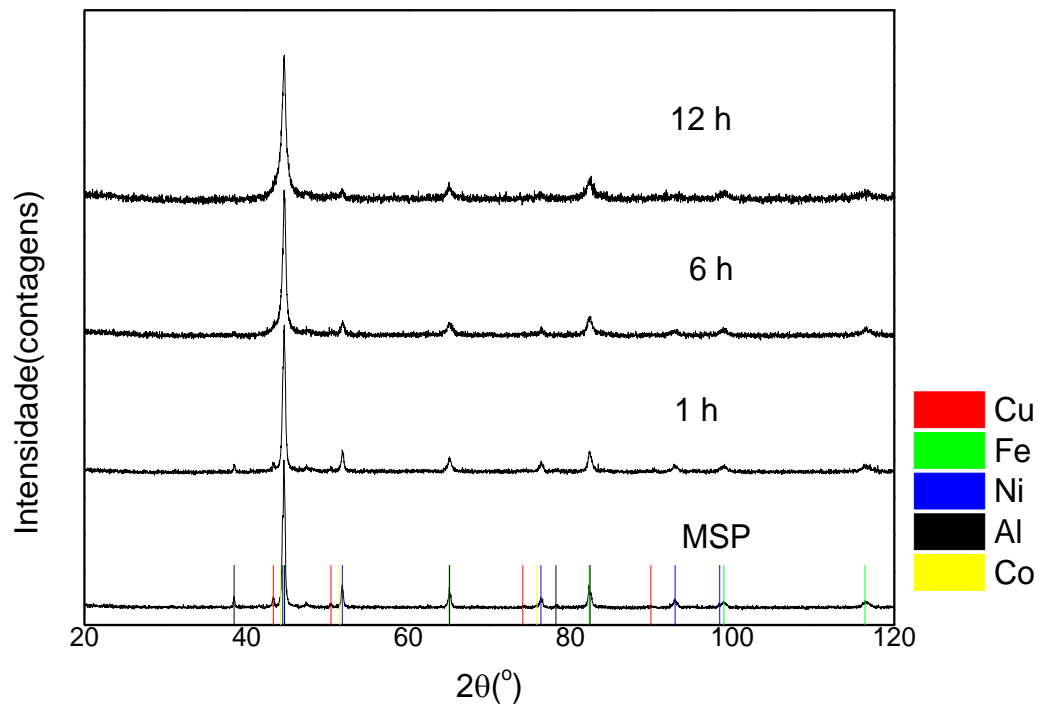


Figura 4.30-Evolução da moagem a seco do Alnico 5.

Neste difratograma, os picos mais característicos dos precursores estão apresentados. Após 1h de moagem, ainda é possível se ver os picos referentes a estrutura cristalina do alumínio e do cobre, e após 6h de moagem, os picos mais característicos são o do ferro e alguns

do níquel. No caso 12h de moagem, somente permanecem os picos característicos do ferro, somente mudando sua largura, indicando uma grande homogeneização dos precursores. Então, como ocorreu para o Alnico 2, foi escolhido o tempo de 6h para o processamento da moagem a seco.

Com relação à moagem úmida do Alnico 5, que está apresentada na Figura 4.31, os picos se apresentam alargados, e a ficha que melhor se encaixa nesse difratograma é do ferro-níquel (ccc).

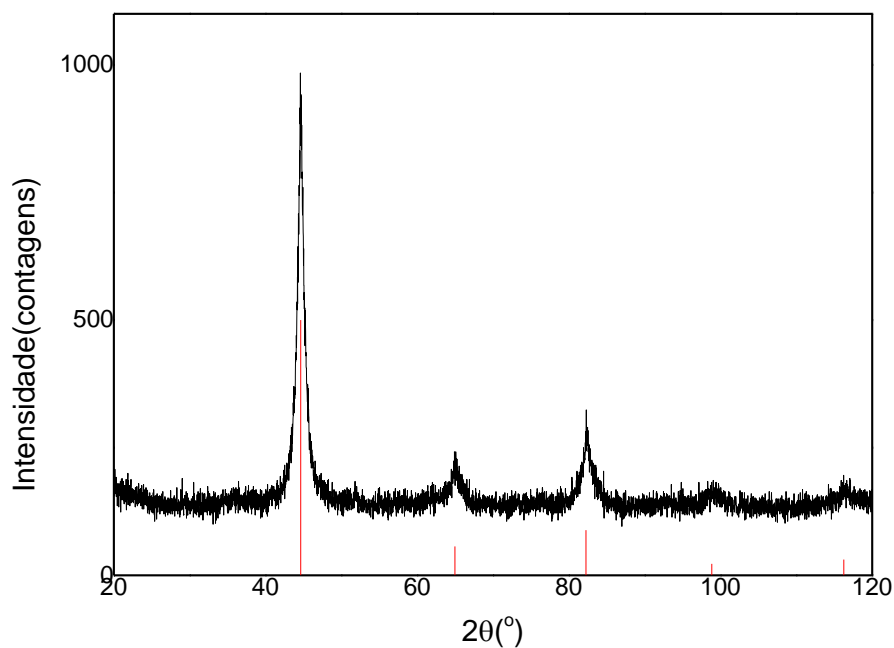


Figura 4.31-Difratograma do Alnico 5 depois da moagem úmida.

4.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Os precursores do Alnico 5, somente MSP, são apresentados na Figura 4.32. Como é possível se ver, os grãos se apresentaram de forma esféricas\equiaxiais e tamanhos de alguns micrometros.

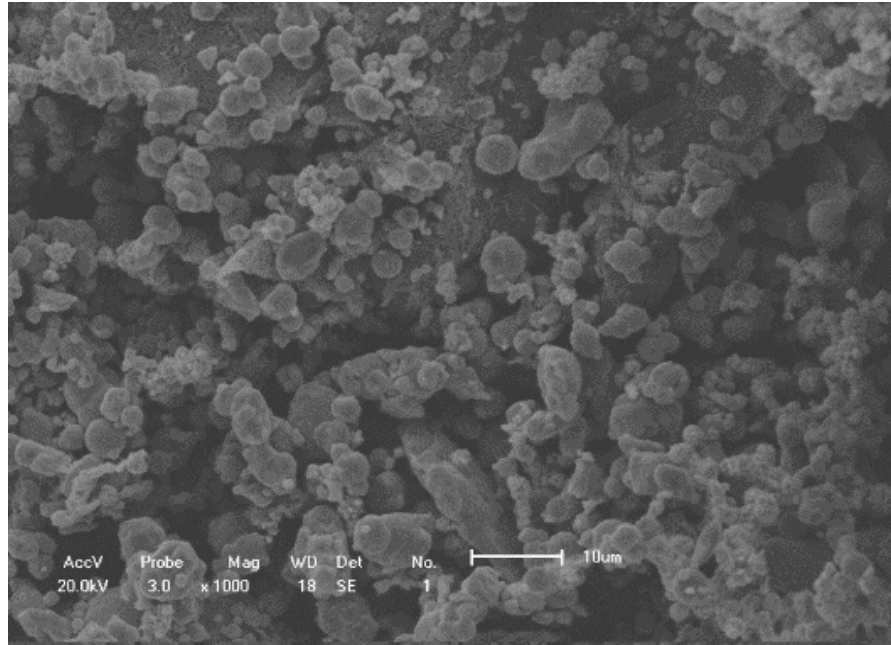


Figura 4.32- Precursores do Alnico 5 sem processamento (MSP).

Na Figura 4.33 são apresentadas as micrografias dos precursores do Alnico 5 feito com moagem a seco durante 6 horas. Quando se compara com a micrografia da Figura 4.32, se vê que as partículas estão mais achatadas, na forma de flocos, e a distribuição das partículas está mais homogênea.

Na Figura 4.34, mostra-se os precursores do Alnico 5 feito sob MP. Quando se compara a micrografia da Figura 4.33(b) com da Figura 4.34(a) (que possuem a mesma escala de tamanho), observa-se um achatamento intenso, necessitando aumentar a magnificação da microscopia para identificar a grandeza da espessura da nanoplaca. Isso pode ser visto na Figura 4.34(b), onde se observa as nanoplacas com espessuras bem abaixo de $1\mu\text{m}$ (dentro da escala nanométrica). Este resultado da espessura é comparável ao do Alnico 2, já mostrado nesse trabalho.

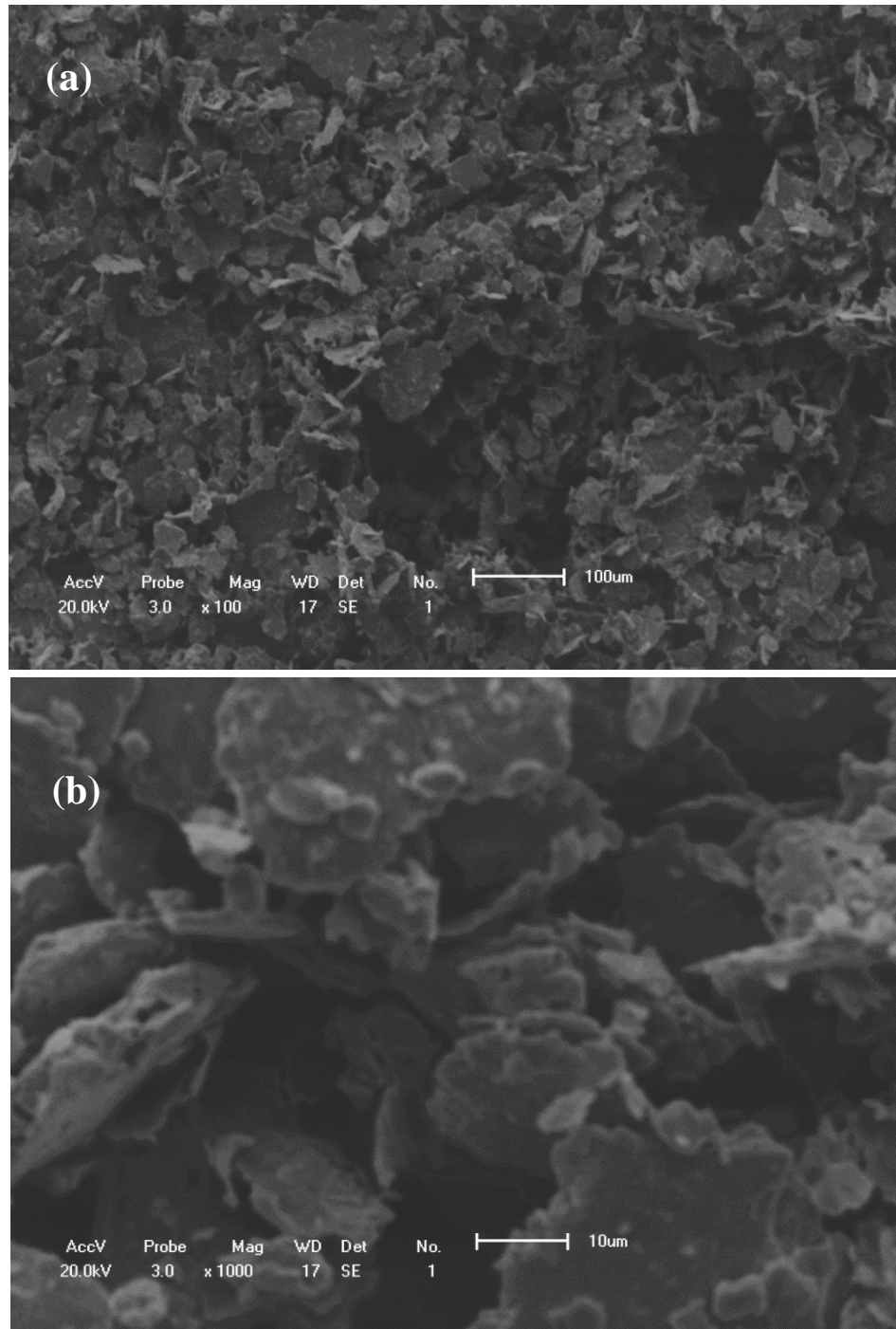


Figura 4.33- Precursores do Alnico 5 com uma moagem a seco de 6 horas. Na figura (a) vê-se uma magnificação de 100, e na figura (b) uma magnificação de 1000.

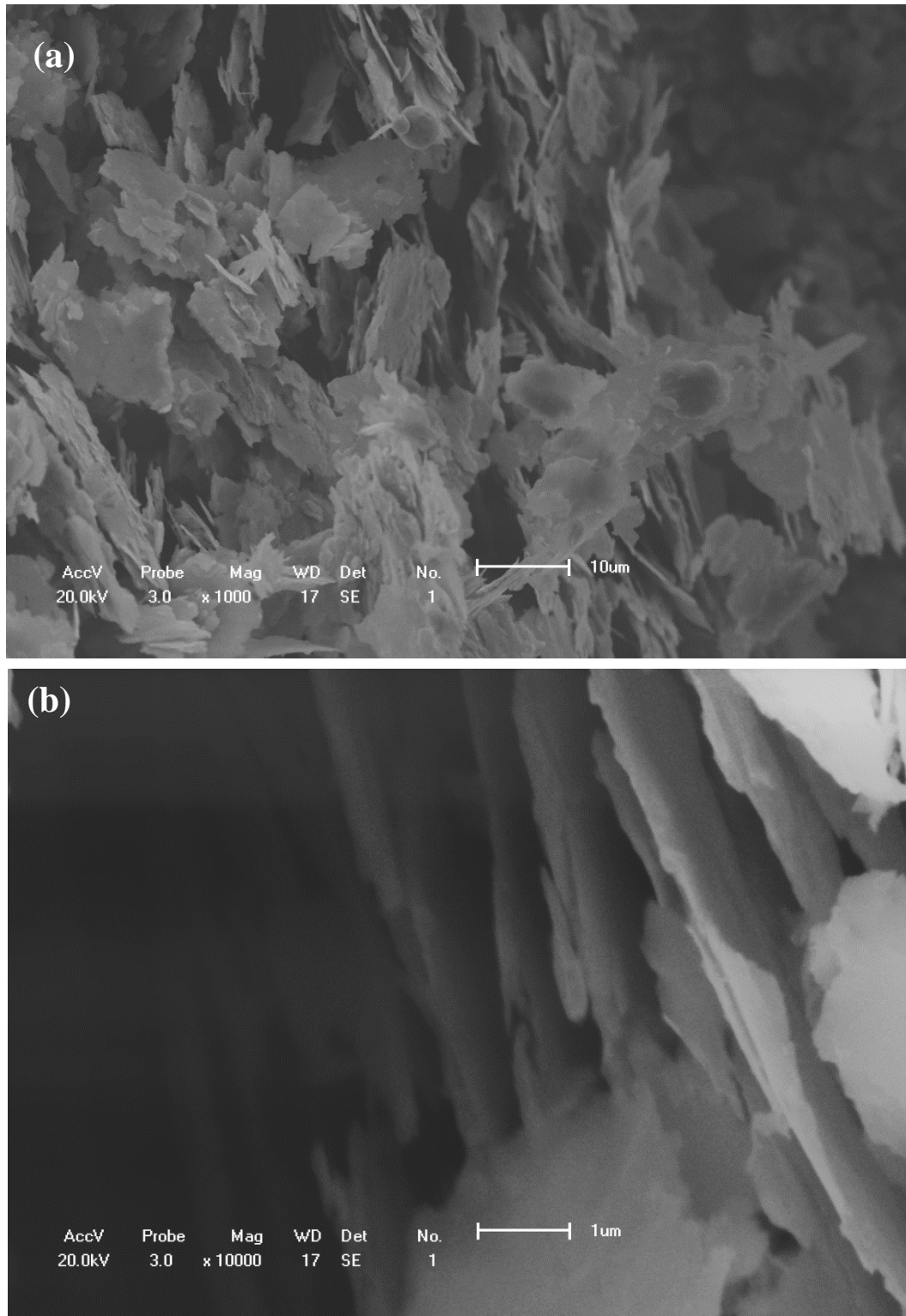


Figura 4.34- Precursores do Alnico 5 processado a MP. Na figura (a) é possível ver uma magnificação de 1000, na figura (b) magnificação 10000.

4.4.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Uma medida de espectroscopia Mössbauer foi realizada nos precursores do Alnico 5 feitos sob MP (Figura 4.35). Esse espectro foi ajustado com uma distribuição de campo magnético hiperfino B_{hf} e com um singleto. Os valores encontrados para os parâmetros dessa espectroscopia para a distribuição foram: $B_{hf} = 32,32 T$, $\delta = 0,028 mm/s$, $\Gamma = 0,30 mm/s$ e $A_{23} = 2,527$. No que diz respeito ao singleto os valores encontrados foram: $\delta = -0,07 mm/s$ e $\Gamma = 0,80 mm/s$. O cálculo do ângulo de inclinação do voo do gama em relação as nanoplacas mostrou um ângulo aproximado de 61° . O sexteto pode-se atribuir a uma fase rica em ferro, e o singleto a uma fase com pouco ferro.

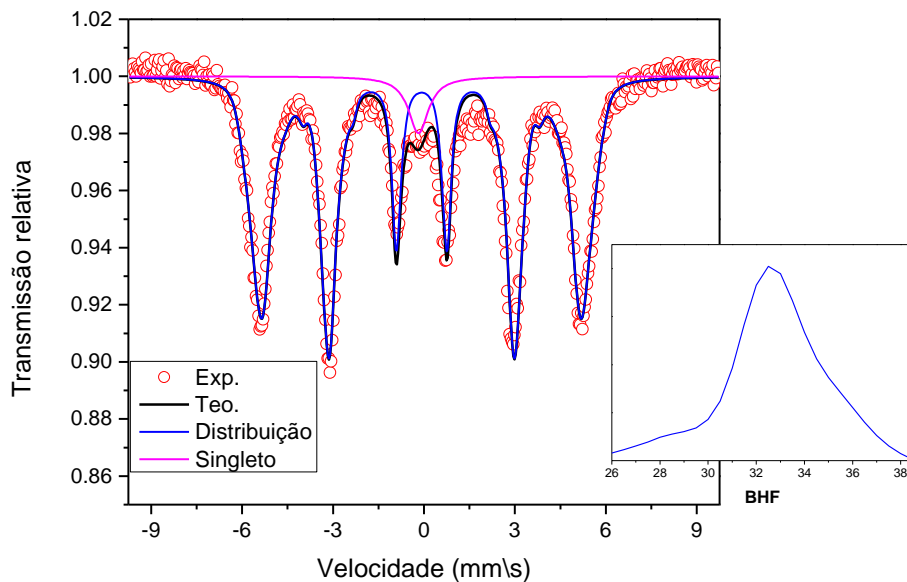


Figura 4.35- Espectro Mössbauer do Alnico 5-MP.

4.4.4 MAGNETIZAÇÃO

Na Figura 4.36 é apresentada a magnetização dos precursores do Alnico 5 feito em MP. Os valores encontrados nessa magnetização foram: $H_c = 117,38 Oe$; $M_R = 10,7 emu/g$ e $M_{sat} = 149 emu/g$.

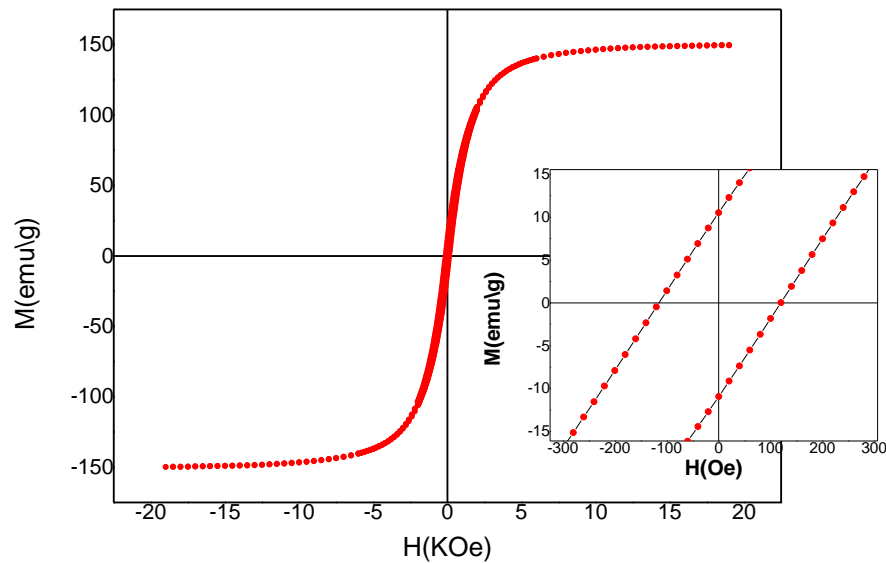


Figura 4.36- Amostra de Alnico 5 em pó, processada sob MP.

4.5 TRATAMENTO TÉRMICO PADRÃO DO ALNICO 5 – PÓ E PASTILHA

4.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas obtidos para as amostras de Alnico 5 tratados termicamente em atmosfera de hidrogênio, serão apresentados a seguir. O difratograma do Alnico 5 TP em pó é apresentado na Figura 4.37.

Como é possível se observar na Figura 4.37, somente a fase α (ccc), de grupo espacial Im-3m aparece nessa amostra. Os parâmetros de rede retirados do difratograma pelo refinamento de Rietveld foram: $a_{\alpha} = 2,8632 (\pm 0,0003) \text{Å}$, valor muito próximo ao Alnico 2, visto nesse trabalho. Os valores de ajuste do refinamento foram: $R_{wp} = 8,98$ e $R_{exp} = 7,92$.

Já na Figura 4.38, foi feito o difratograma da mesma amostra, porém pastilhada, e aqui também somente a fase α (ccc), de grupo espacial Im-3m, foi encontrada. Os parâmetros de rede obtidos do difratograma pelo refinamento de Rietveld foram: $a_{\alpha} = 2,8629 (\pm 0,0006) \text{Å}$ e os valores de ajuste de refinamento foram: $R_{wp} = 10,4$ e $R_{exp} = 8,31$. As diferenças nos parâmetros de rede nas amostras em pó e pastilhas somente aparecem na terceira casa depois da virgula.

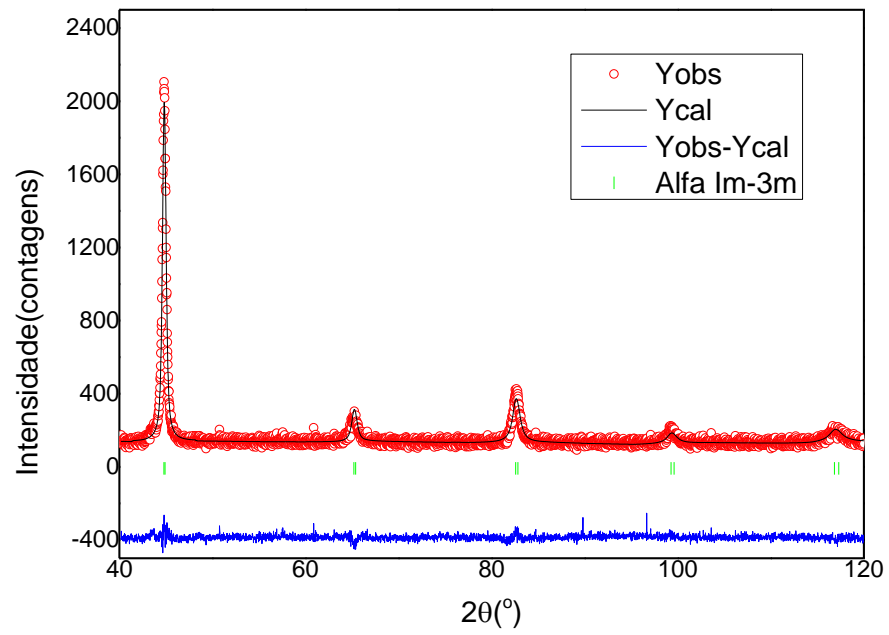


Figura 4.37- Alnico 5 em pó TP.

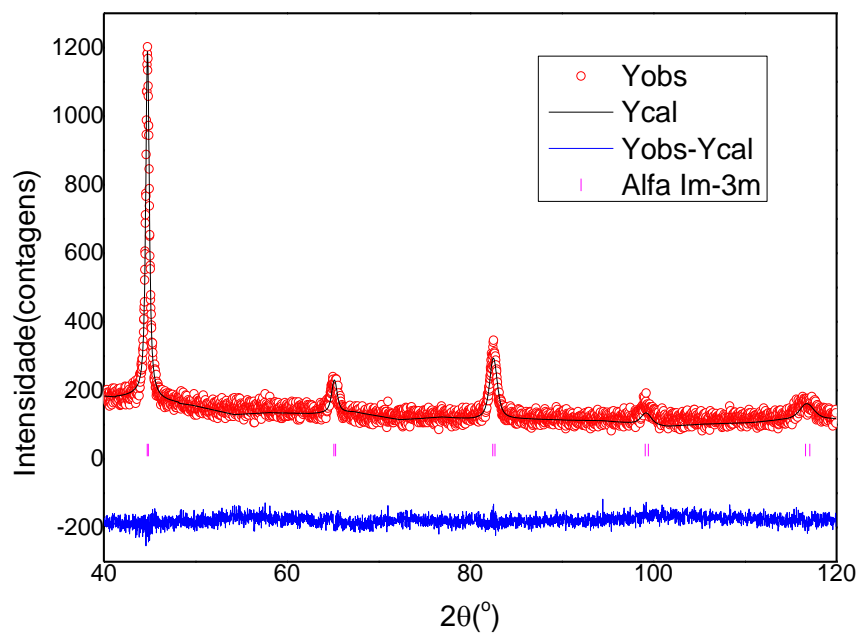
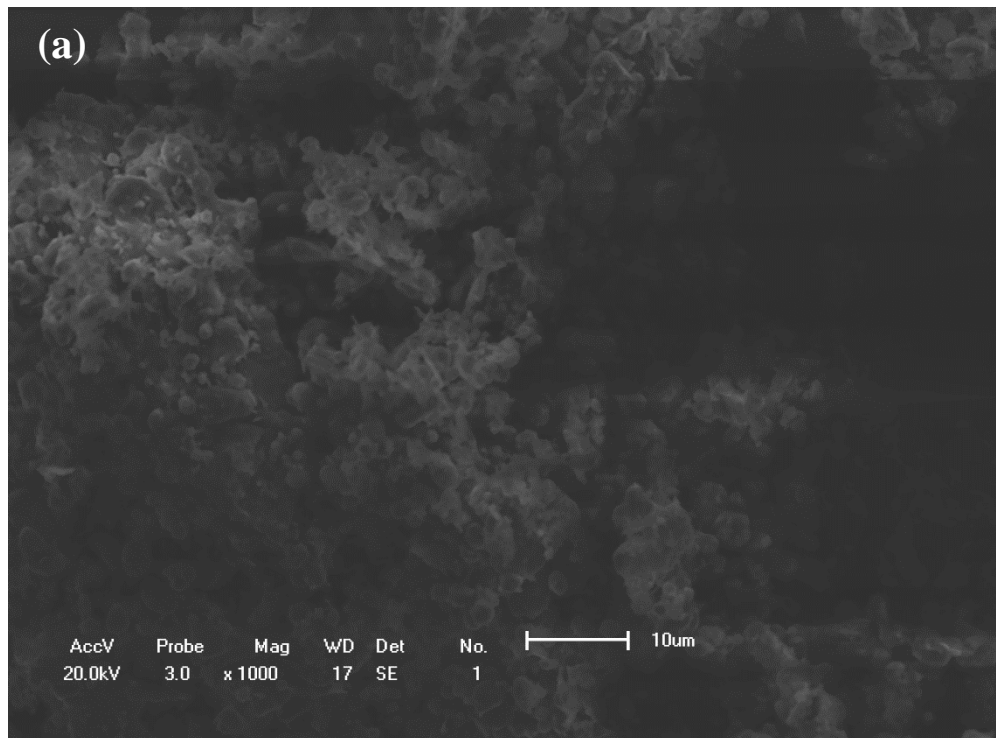


Figura 4.38- Alnico 5 em pastilha tratada termicamente TP.

4.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Abaixo é apresentado as microscopias do Alnico 5 em pó feito em TP (Figura 4.39). Estas micrografias mostram que, após o tratamento térmico TP, a morfologia de nanoplacas praticamente desapareceu, mostrando um crescimento do grão mais intenso do que no Alnico 2.

Na Figura 4.40 mostra-se uma micrografia de uma amostra de Alnico 5 feito em TP e pastilhada. Também não se observa uma morfologia clara de nanoplacas (como observado na Figura 4.34). Contudo, tanto para o pó como para as pastilhas, ainda é possível visualizar formatos achatados em algumas regiões das micrografias. As micrografias das amostras pastilhadas sugerem uma maior conservação desta morfologia de placas finas.



Continuação da Figura 4.39

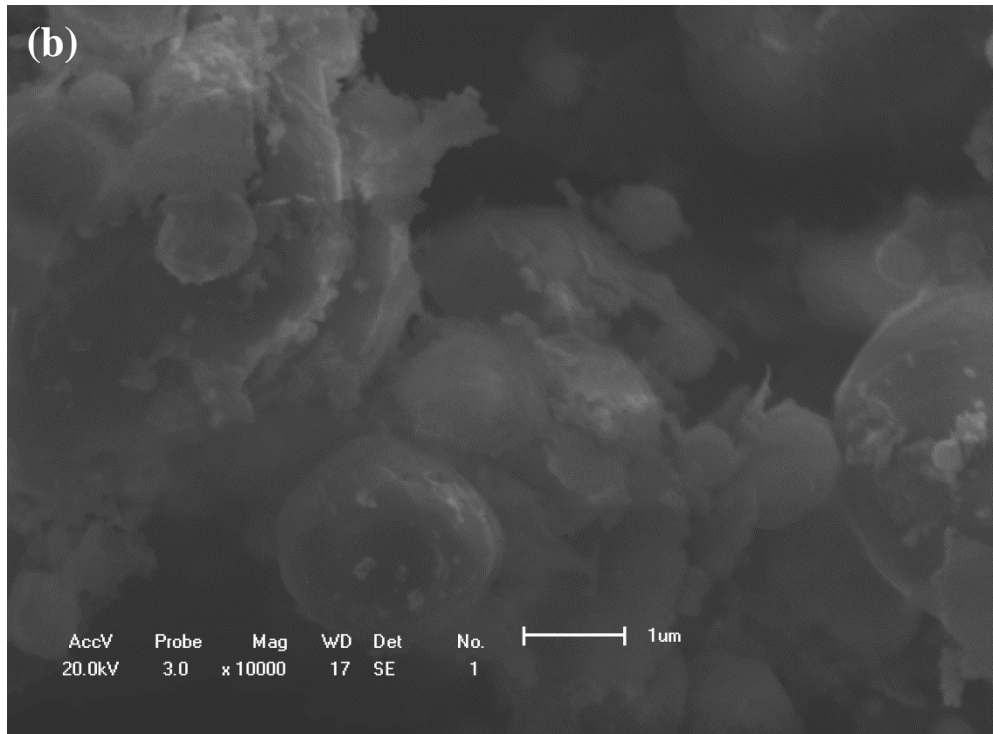
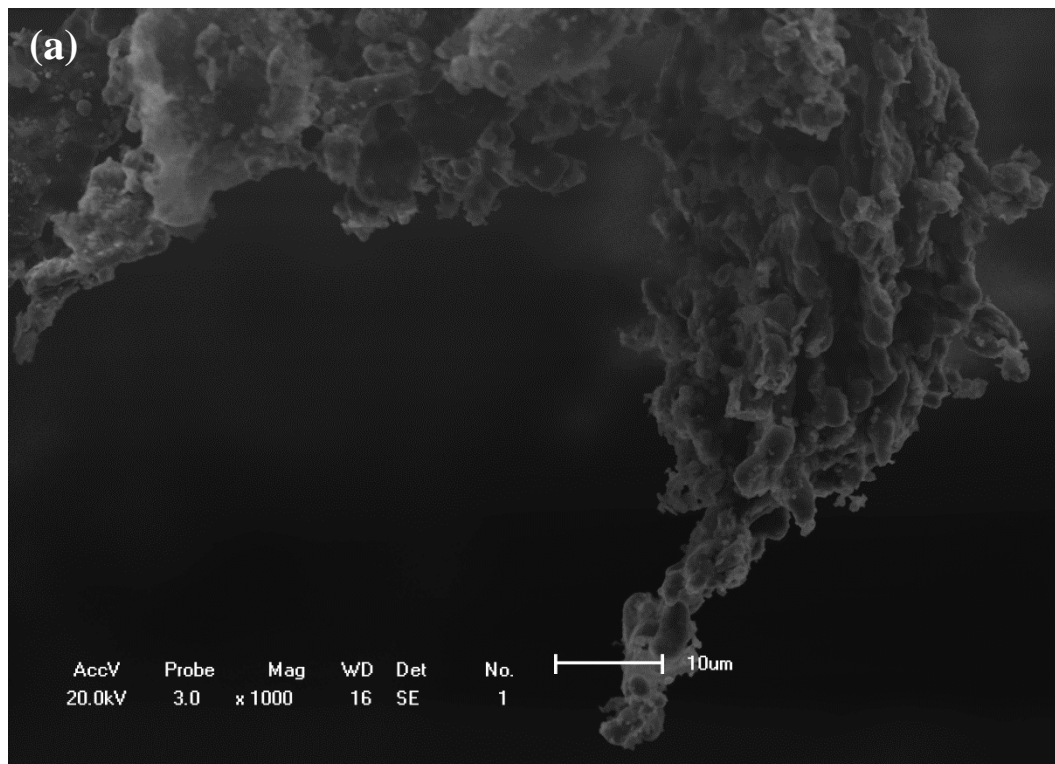


Figura 4.39- Amostra em pó de Alnico 5 TP. Na figura (a) observa-se a magnificação de 1000, na figura (b) magnificação de 10000.



Continuação da Figura 4.40

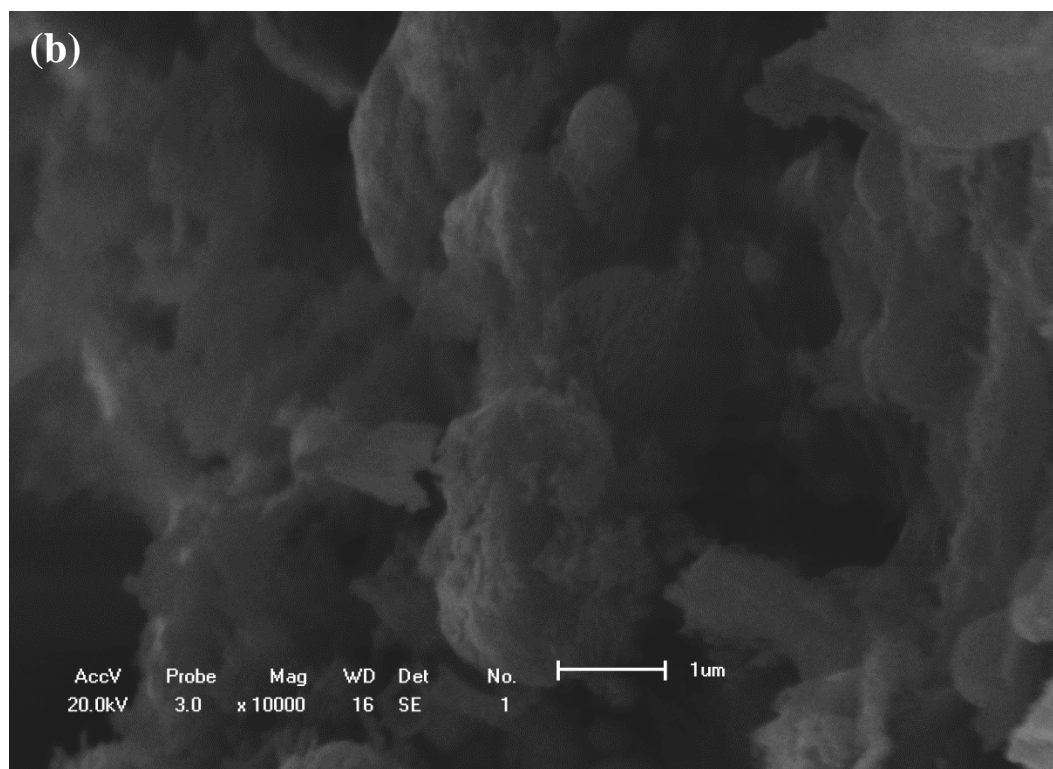


Figura 4.40- Amostra em pastilha de Alnico 5 TP. Na figura (a) observa-se a magnificação de 1000, na figura (b) magnificação de 10000.

4.5.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Na Figura 4.41 é mostrada a espectroscopia Mössbauer da amostra Alnico 5 feitos sob TP. Esse espectro foi ajustado apenas com uma distribuição de campo magnético hiperfino B_{hf} . Os valores encontrados para os parâmetros dessa espectroscopia para a distribuição foram: $B_{hf} = 34,26 T$, $\delta = 0,041 mm\backslash s$, $\Gamma = 0,43 mm\backslash s$ e $A_{23} = 2,527$. O cálculo aproximado do ângulo de inclinação do voo do gama em relação às nanoplacas demonstra que se tem um ângulo de 61° .

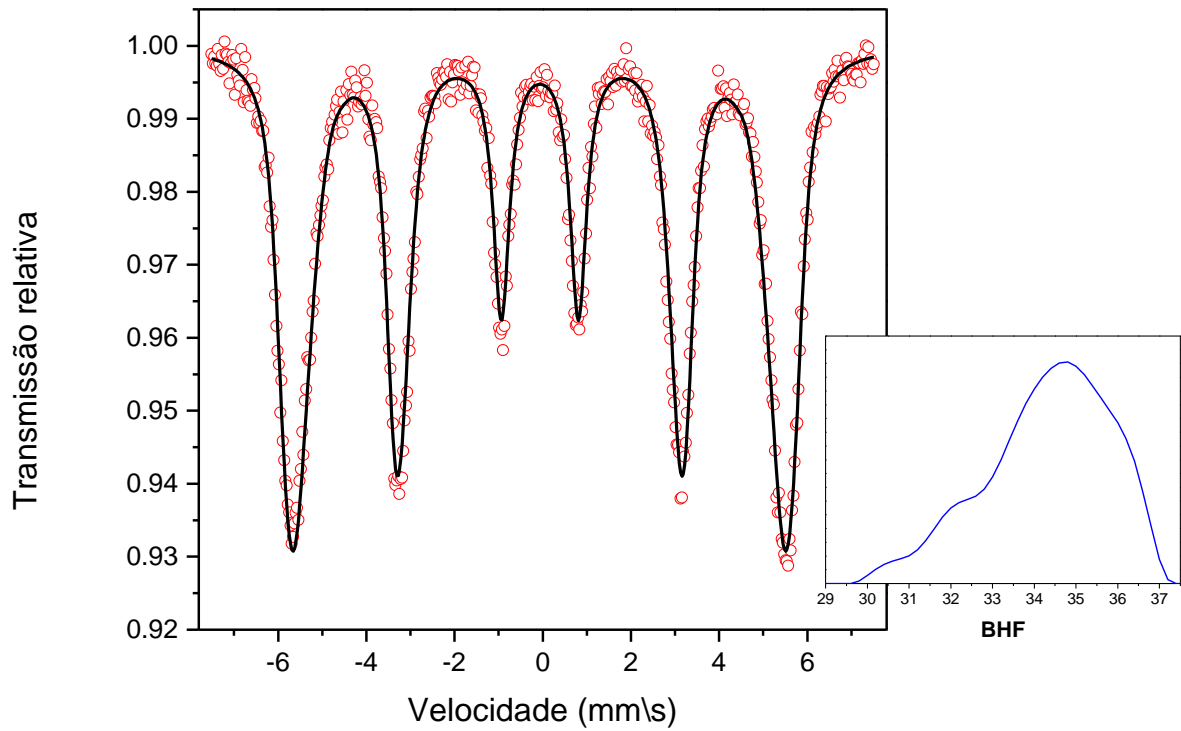


Figura 4.41- Espectroscopia Mössbauer do Alnico 5 TP em pó.

4.5.4 MAGNETIZAÇÃO

Uma medida de magnetização foi realizada para a amostra pastilhada de Alnico 5 feitos sob TP de forma paralela, e outra perpendicular (Alnico 5 TP-Paralelo, Alnico 5 TP-Perpendicular) ao campo magnético aplicado do magnetômetro; outra amostra de Alnico 5 também foi medida, sendo está preparada sem a moagem úmida (sem nanoplacas) e tratada sob TP. Também foi realizada uma medida de magnetização de uma amostra comercial de Alnico 5. Todas elas são apresentados nas Figura 4.42, Figura 4.43, Figura 4.44 e Figura 4.45.

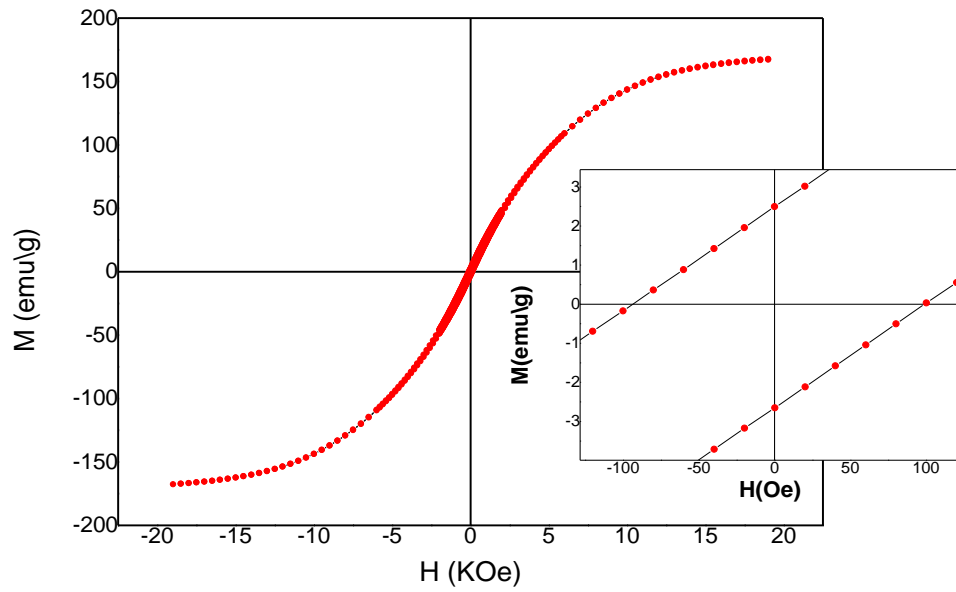


Figura 4.42- Amostra de Alnico 5 em pastilha, medida de forma **paralela** ao plano da amostra, processada com MP, e tratamento TP.

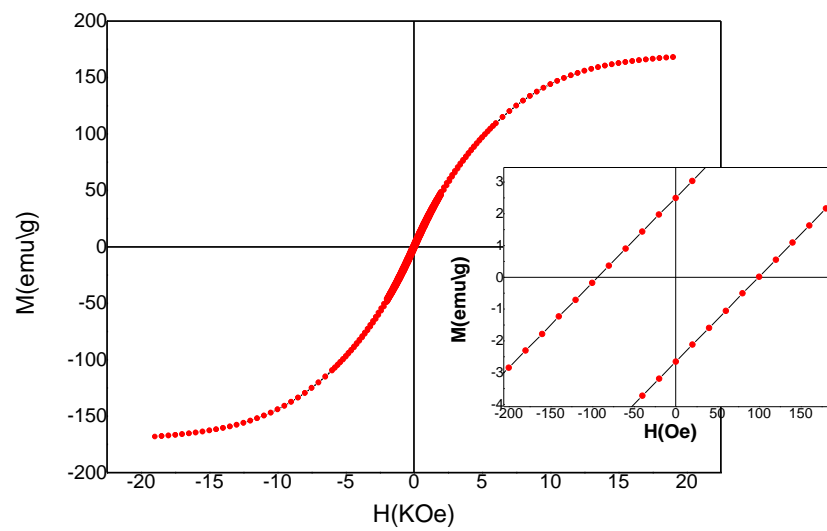


Figura 4.43- Amostra de Alnico 5 em pastilha, medida de forma **perpendicular** ao plano da amostra, processada com MP, e tratamento TP.

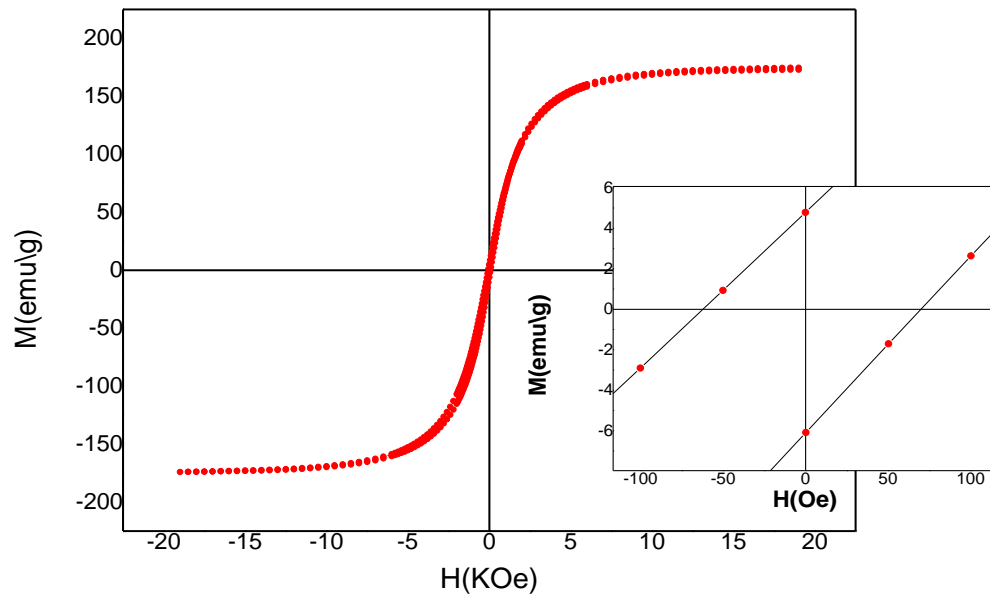


Figura 4.44-Amostra de Alnico 5 em pastilha, processada com moagem a seco, e tratamento TP.

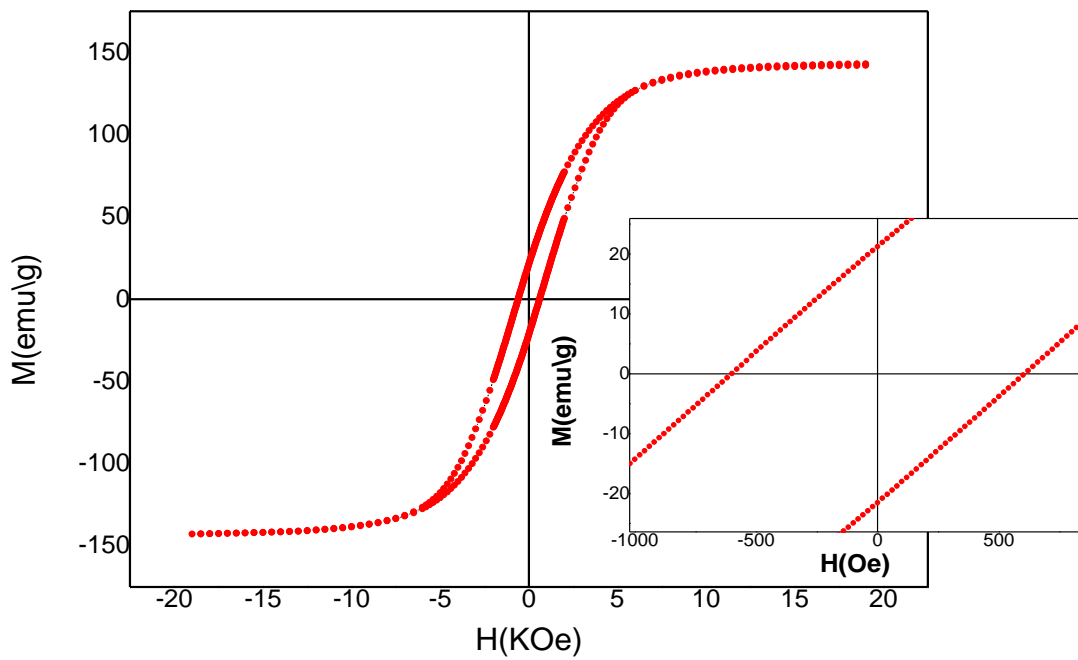


Figura 4.45-Amostra de Alnico 5 comercial.

Quando comparamos Alnico 5 TP-paralelo e o Alnico 5 TP-sem nanoplacas (Tabela 4.5), com os dados obtidos e utilizando da equação 4.1 (como foi feito com o Alnico 2), chega-se aos seguintes resultados: o campo coercivo H_c apresentou um aumento de 45,65%, porém o campo remanente teve uma diminuição de 53,70% e a magnetização de saturação, também uma diminuição de 4,02%. As amostras paralela e perpendicular apresentaram praticamente os mesmos valores.

Tabela 4.5-Parâmetros da magnetização do Alnico 5.

Amostra	$H_c(Oe)$	$M_R(emu/g)$	$M_{sat}^*(emu/g)$
Alnico 5 TP- Paralela	96	2,5	167,0
Alnico 5 TP- Perpendicular	97	2,5	168,0
Alnico 5 TP – sem nanoplacas	66	5,4	174,0
Alnico 5 - comercial	604	21,4	142,7

*Saturação no campo de 15KOe.

4.6 ESTUDO DO ALNICO 5 SOB VÁRIAS TEMPERATURAS DE SOLUBILIZAÇÃO

4.6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A seguir são apresentados os difratogramas do Alnico 5 sob várias temperaturas de solubilização, para o pó e a pastilha, com solubilizações de 1200°C, 1150°C e 1100°C, (i.e: abaixo da temperatura padrão da literatura de 1250°C [36]), o objetivo é estudar a formação da fase α (em comparação a γ). Nas Figura 4.46, Figura 4.47 e Figura 4.48 são apresentadas o difratogramas do Alnico 5 tratados termicamente em que somente foi mudado a temperatura de solubilização (todo o restante do tratamento foi feito conforme o padrão adotado nesse trabalho). Também foi feito uma amostra na temperatura de solubilização de 1100°C, porém essa amostra foi resfriada rapidamente. Os dados dos parâmetros de rede retirados dos difratogramas das Figura 4.46, Figura 4.47, Figura 4.48 e Figura 4.49 estão apresentados na Tabela 4.6.

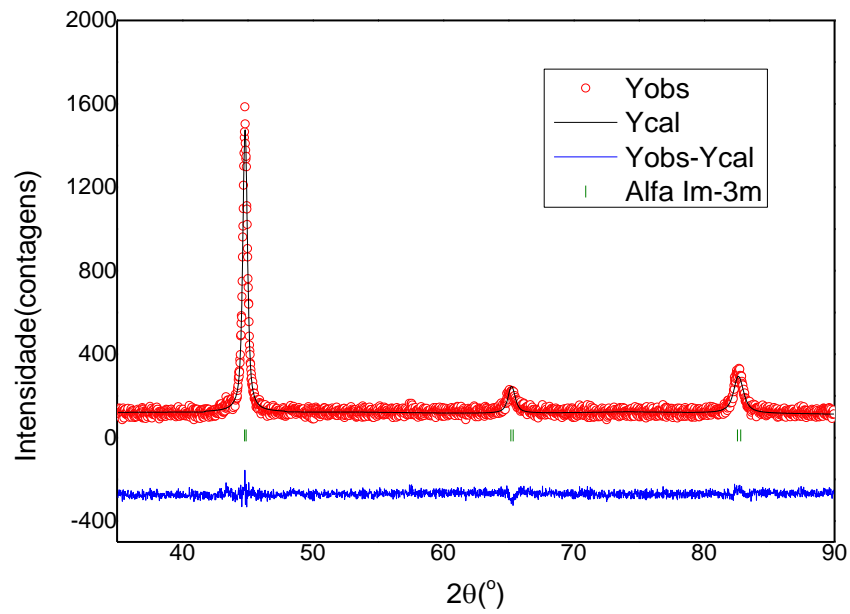


Figura 4.46- Alnico 5 em pó solubilizado a 1200°C.

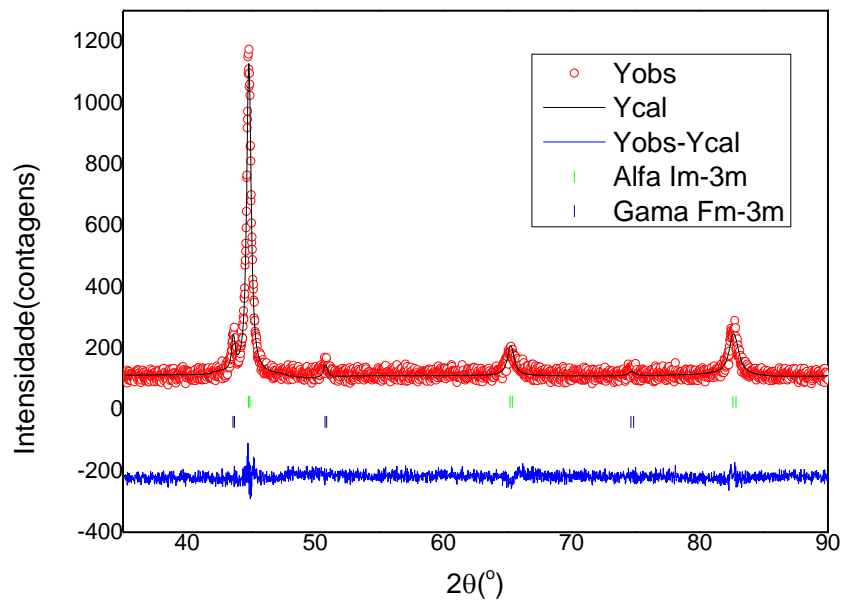


Figura 4.47- Alnico 5 em pó solubilizado a 1150°C.

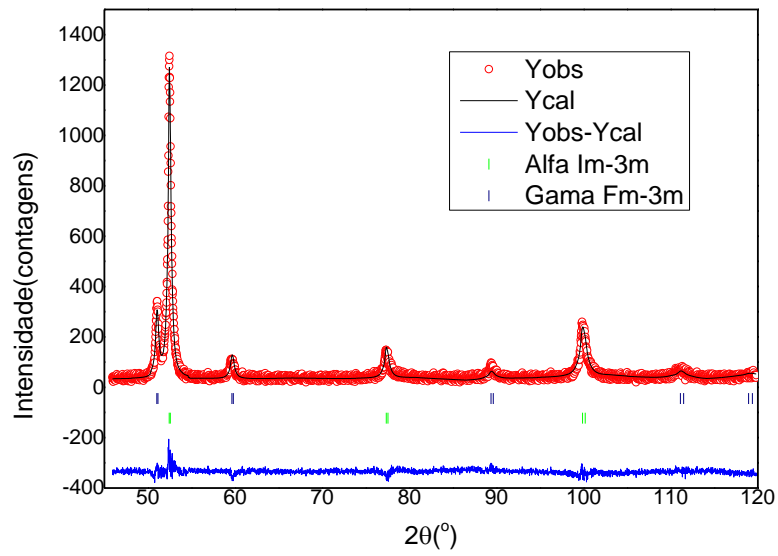


Figura 4.48-Alnico 5 em pó solubilizado a 1100°C.

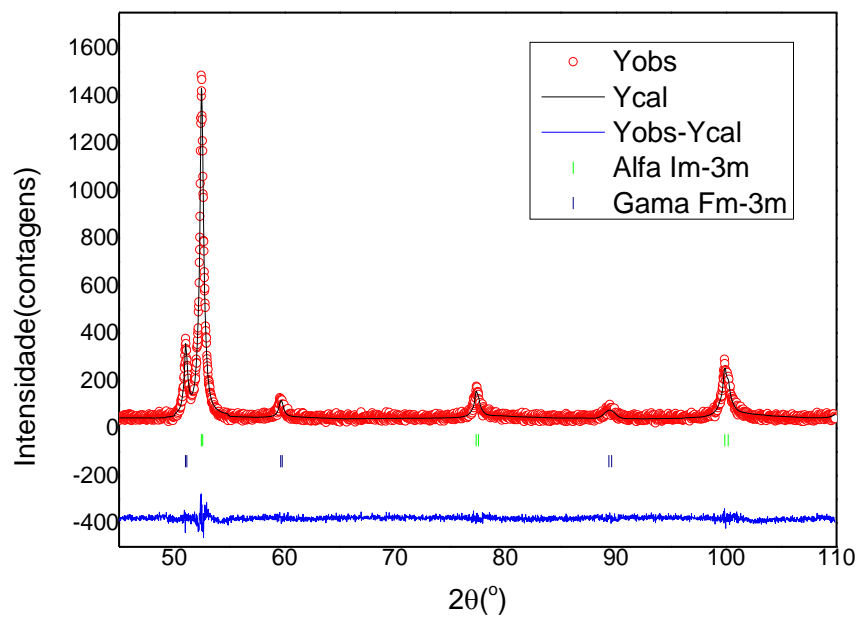


Figura 4.49-Alnico 5 em pó solubilizado a 1100°C com resfriamento rápido após a solubilização (*quenching*).

Tabela 4.6-Parâmetros de rede do Alnico 5 sob várias solubilizações.

Temperatura de solubilização (°C)	Fase	Parâmetros de rede (Å)	R_{wp}	R_{exp}
1250	α	2,869	8,98	7,92
	γ	—		
1200	α	2,859	9,59	8,41
	γ	—		
1150	α	2,869	9,70	8,75
	γ	3,594		
1100	α	2,863	15,80	13,09
	γ	3,597		
1100- <i>quenching</i>	α	2,863	13,90	12,22
	γ	3,598		

Como é possível observar na Tabela 4.6, a fase γ somente se formou abaixo da temperatura de 1150°C. A Figura 4.50 mostra a proporção da fase α .

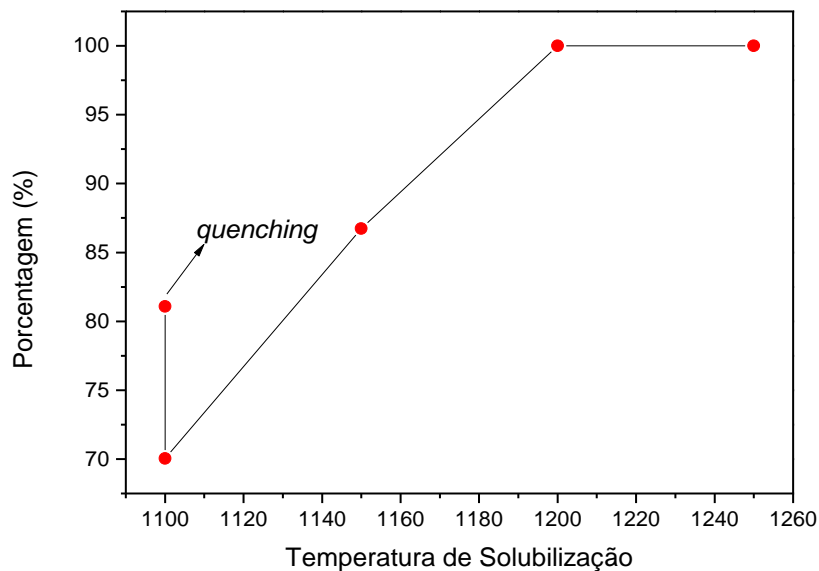


Figura 4.50-Gráfico mostrando a porcentagem de fase α conforme varia a temperatura de solubilização.

A seguir serão mostrados (Figura 4.51, Figura 4.52, Figura 4.53 e na Figura 4.54) os difratogramas do Alnico 5 sob as várias temperaturas de solubilização, porém desta vez na forma de pastilhas.

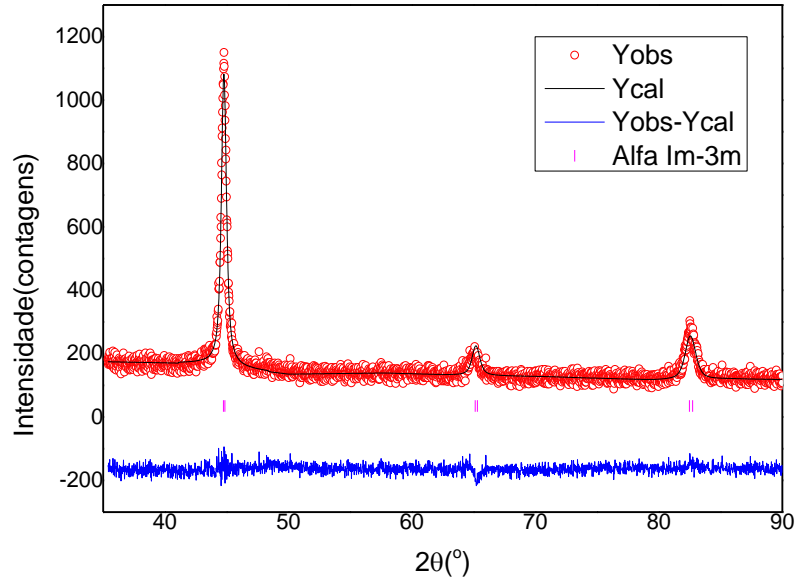


Figura 4.51-Alnico 5 pastilhado e solubilizado 1200°C.

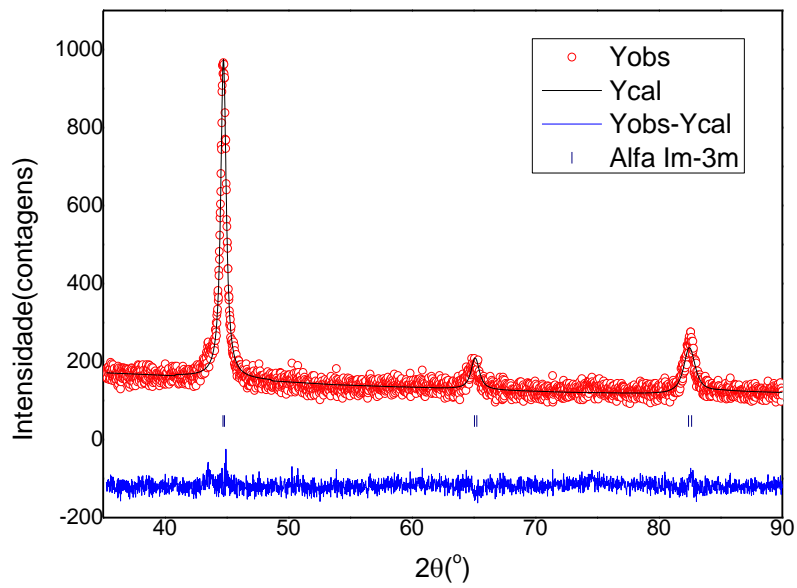


Figura 4.52-Alnico 5 em pastilha e solubilizado a 1150°C.

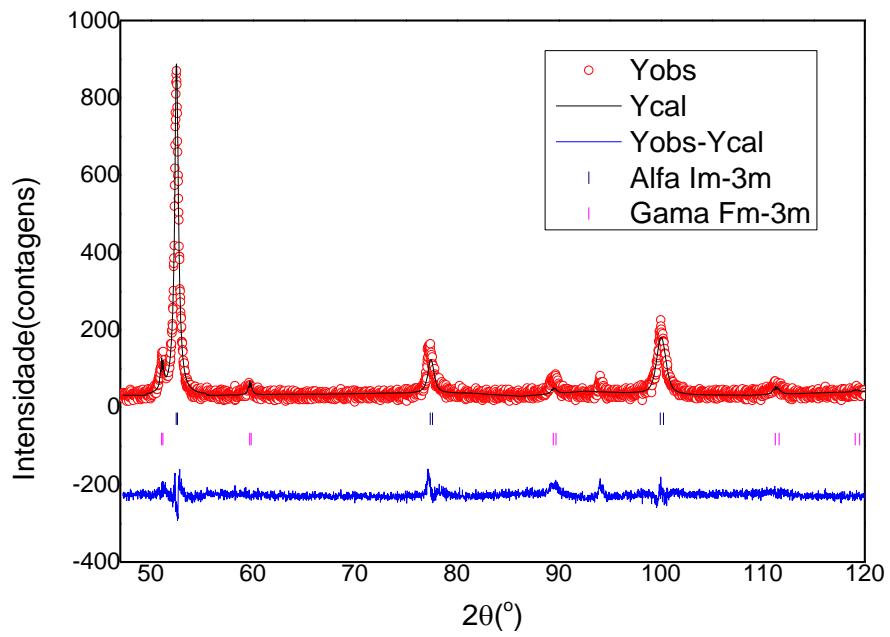


Figura 4.53-Alnico 5 em pastilha e solubilizado a 1100°C.

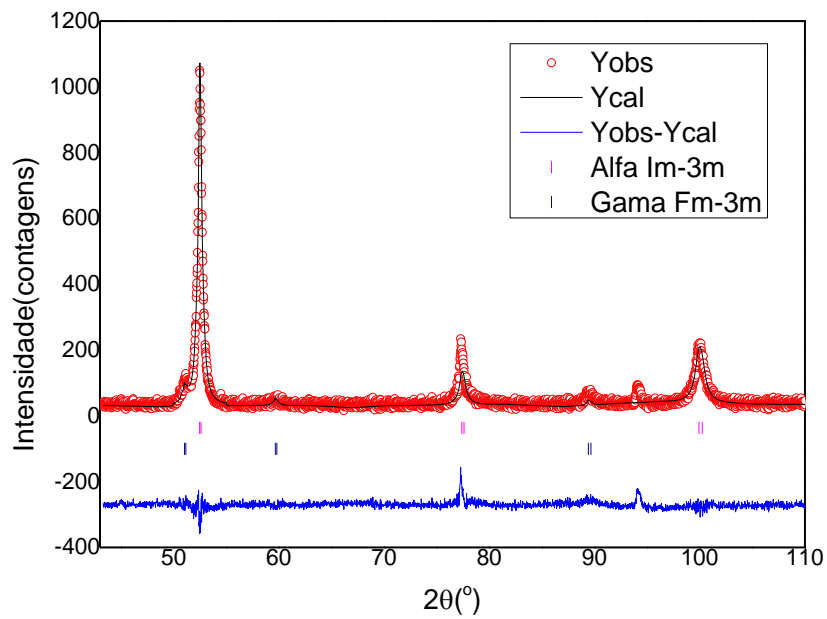


Figura 4.54- Alnico 5 em pastilha e solubilizado a 1100°C e resfriado rapidamente (*quenching*).

Tabela 4.7-Parâmetros de rede do Alnico 5 pastilhado em várias solubilizações.

Temperatura de solubilização (°C)	Fase	Parâmetros de rede (Å)	R_{wp}	R_{exp}
1250	α	2,862	10,40	8,31
	γ	—		
1200	α	2,862	8,65	8,06
	γ	—		
1150	α	2,864	9,09	8,09
	γ	—		
1100	α	2,862	19,00	14,54
	γ	3,59		
1100- <i>quenching</i>	α	2,862	18,60	13,65
	γ	3,597		

Quando se analisa a Tabela 4.7, observa-se que a fase γ aparece somente na temperatura de solubilização de 1100°C, na proporção de 24,43%, enquanto que na amostra de 1100°C-*quenching* está presente 11,43%.

4.6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-MEV

Na Figura 4.55 é apresentada o Alnico 2 pastilhado e solubilizado a 1100°C. Como se pode notar, nesta temperatura de tratamento as nanoplacas conservaram muito de sua forma inicial.

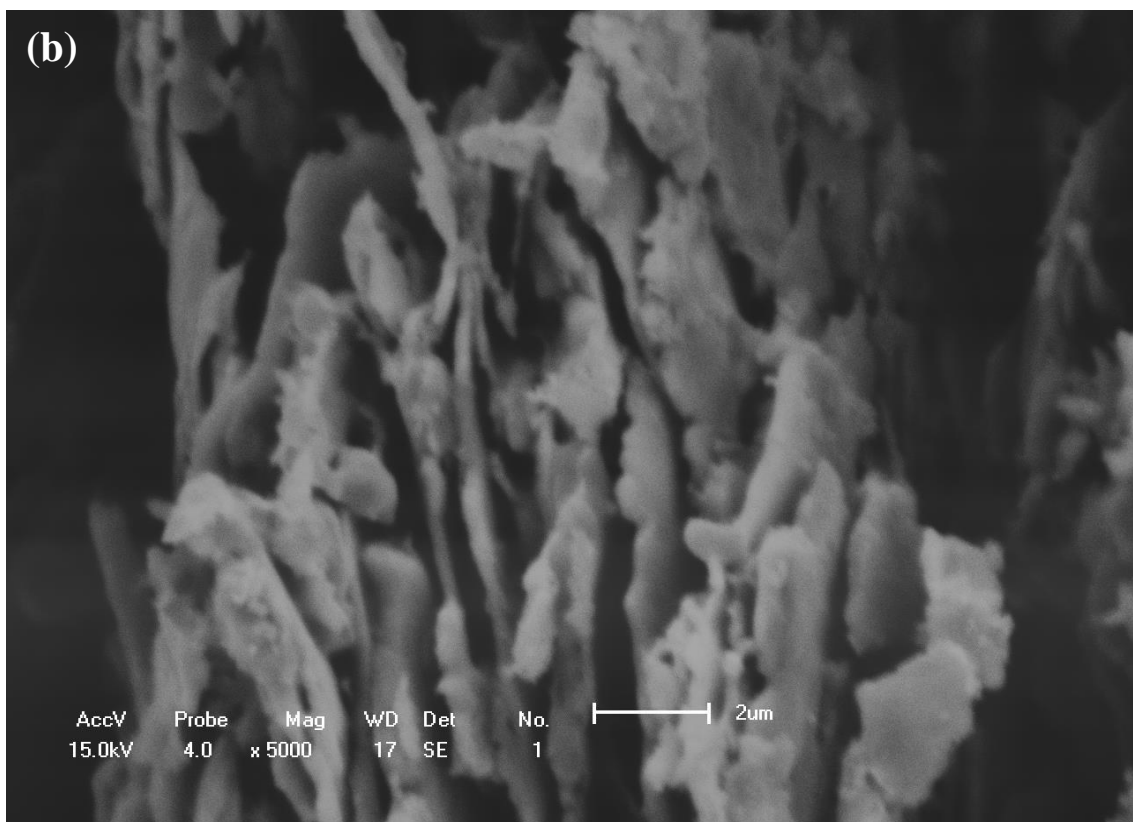
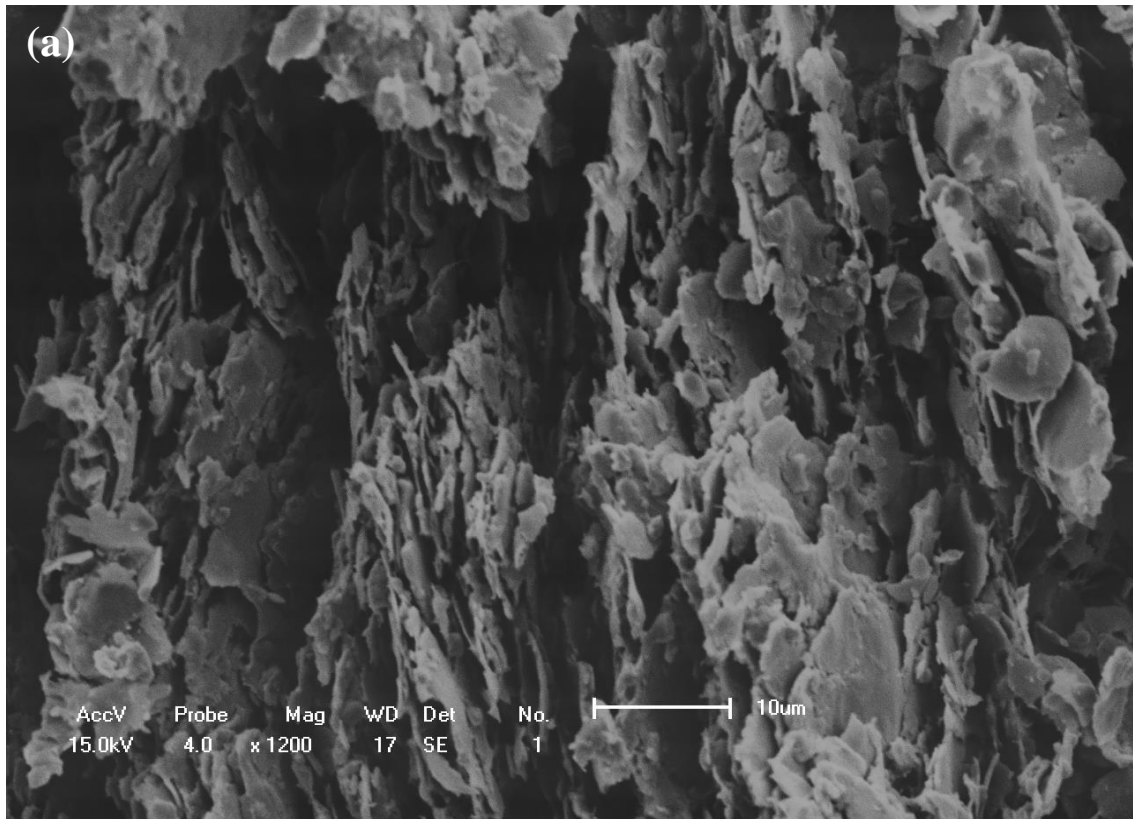


Figura 4.55- Amostra em pastilha de Alnico 5 solubilizada a 1100°C. Na figura (a) observa-se a magnificação de 1200, na figura (b) magnificação de 5000.

4.6.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

O espectro Mössbauer da amostra solubilizada à temperatura de 1100°C é mostrada na Figura 4.56.

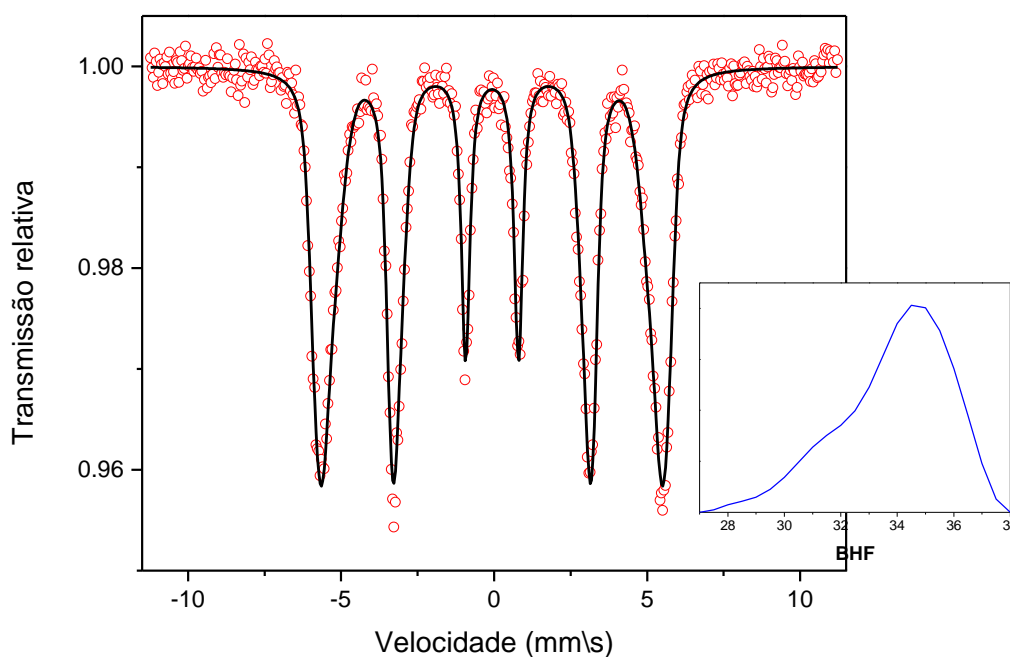


Figura 4.56- Espectro Mössbauer de uma amostra de Alnico 5 solubilizada a 1100°C.

Esse espectro foi ajustado com uma distribuição de campo magnético hiperfino B_{hf} . Os valores encontrados para os parâmetros dessa espectroscopia para a distribuição foram: $B_{hf} = 33,87 T$, $\delta = 0,04 mm/s$, $\Gamma = 0,30 mm/s$ e $A_{23} = 2,156$. O cálculo aproximado do ângulo de inclinação do voo do gama em relação às nanoplacas demonstra que se tem um ângulo de 57°.

4.6.4 MAGNETIZAÇÃO

Os valores obtidos da magnetização das amostras de Alnico 5 solubilizado a 1100 °C na Figura 4.57 foram $H_c = 76,11 Oe$; $M_R = 11,25 K emu/g$ e $M_{sat} = 173,36 emu/g$. Enquanto que os valores obtidos na magnetização da Figura 4.58 foram $H_c = 82,84 Oe$; $M_R =$

13,66 emu/g e $M_{sat} = 180,90 \text{ } emu/g$. As magnetizações de saturação foram medidas a um campo de 15KOe.

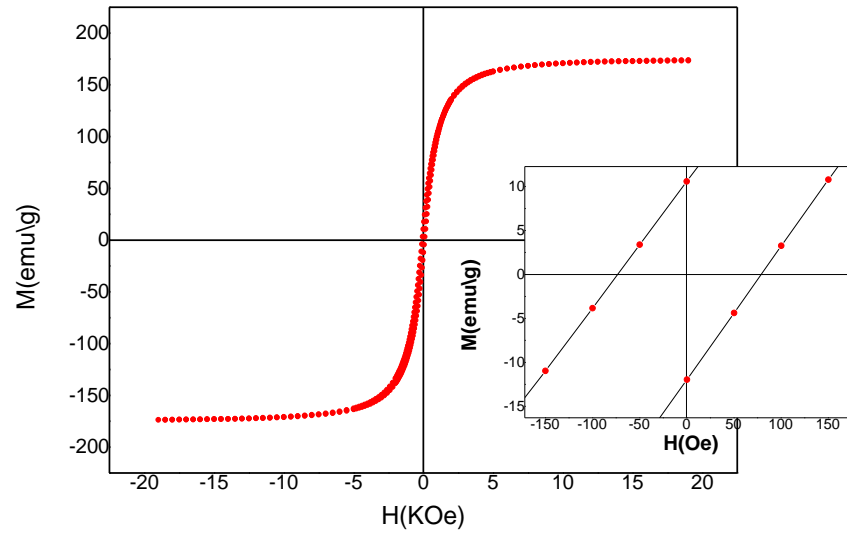


Figura 4.57-Amostra de Alnico 5 em pastilha, processada com MP, e tratamento térmico (1100-820-600).

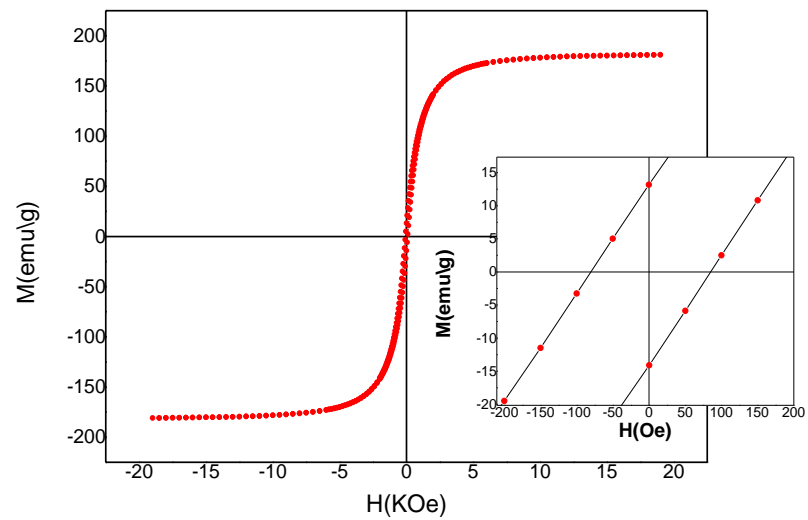


Figura 4.58-Amostra de Alnico 5 em pastilha, processada com MP, e tratamento térmico (1100-820-600), com resfriamento rápido (*quenching*).

4.7 DISCUSSÕES ADICIONAIS PARA O ALNICO 2 E 5.

No estudo feito neste trabalho, observou-se a eficiência da moagem de alta energia, quando se utiliza etanol como lubrificante, na fabricação de nanoplacas metálicas das ligas de Alnico 2 e 5 com alta razão de aspecto. Fazendo-se o tratamento térmico padrão nestas ligas com várias temperaturas de tratamento, verificou-se ser possível fabricar a liga Alnico na forma de pó e de peças prensadas a partir destes pós.

A hipótese de que seria possível a fabricação de partículas magnéticas de Alnico com um plano preferencial de magnetização devido à espessura ultrafina foi comprovada pela espectroscopia Mössbauer, podendo-se, inclusive, calcular o ângulo de inclinação do raio gama incidente em relação às nanoplacas, no caso de uma moagem padrão (MP), adotada nesse trabalho. Este ângulo ficou em 60° para o Alnico 2 e 61° para o Alnico 5, o que significa que a maioria dos domínios magnéticos tem uma clara tendência de se apresentarem perpendiculares ao plano de voo do raio gama.

Na tentativa de se fabricar (i) nanoplacas magnéticas e (ii) um material prensado com estas nanochapas paralelamente dispostas, com o objetivo de levar a anisotropia magnética das nanochapas à amostra volumétrica, verificou-se que esta construção é possível, mas a alta temperatura (acima de 1100°C) é prejudicial a este objetivo.

As medidas de magnetização demonstraram que existem diferenças significativas nos parâmetros magnéticos quando se compara as ligas feitas (i) a partir de partículas moídas a seco e (ii) moídas com MP e também nanoplacas dispostas (iii) paralelamente e (iv) perpendicularmente ao campo magnético aplicado. Isto demonstra que é válido pensar na utilização destes materiais (i.e: nanochapas metálicas) para a fabricação de dispositivos magnéticos, de acordo com os parâmetros desejados de magnetização.

Como continuidade deste trabalho, pode-se projetar alguns estudos a partir do que já entendemos desta classe de amostras:

- 1) Diminuir o tempo de tratamento no TP para inibir o crescimento do grão e, conseqüentemente, preservar as nanoplacas.
- 2) Fabricar ímãs permanentes de peças prensadas com as nanoplacas dispostas (i) paralelamente e (ii) perpendicularmente.

5 CONCLUSÕES

- 1) Tanto para o Alnico 2 como para o Alnico 5, é possível a fabricação de partículas na forma de nanoplacas de grande razão de aspecto.
- 2) Após o tratamento térmico, se confirmou a estrutura ccc característica do Alnico (2 e 5), produzindo-se um material (i.e., a liga de Alnico) em pó com potencial de uso em, por exemplo, catálise e remediação ambiental.
- 3) Os tratamentos térmicos mais intensos promovem o crescimento do grão das amostras (demonstrado pelo MEV e Mössbauer). Quanto mais alta a temperatura de solubilização, pior se mostrou a nanoplaca, porém a fase γ aparecia menos.
- 4) Em relação a magnetização das amostras, as conclusões são diferentes para os dois Alnicos pesquisados.
 - a) Alnico 2: observou-se que não houve diferença significativa na coercividade nas amostras com nanoplacas e sem nanoplacas.
 - b) Alnico 5: a amostra feita com nanoplaca teve um aumento de 46% na coercividade e na remanência em relação a amostra sem nanoplaca, porém houve uma redução na remanência.
 - c) Alnicos 2 e 5 TP medidos de forma perpendicular: observou-se um maior campo coercivo, o que pode ser atribuído ao campo desmagnetizante da amostra.
- 5) As diferentes solubilizações estudadas, tanto no Alnico 2 como no 5, demonstraram que nas amostras pastilhadas a ocorrência da fase γ tende a ser menos acentuada.
- 6) No Alnico 2 observou-se uma temperatura ótima de solubilização de 1200°C; acima ou abaixo dessa temperatura há o aparecimento da fase γ . Para o Alnico 5, as temperaturas acima de 1200°C não apresentaram a fase γ .
- 7) Os valores do campo coercivo das amostras Alnico 2 e 5, solubilizadas a 1100°C, são comparáveis as amostras solubilizadas a 1250°C.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Zhou, M. Miller, P. Lu, L. Ke, R. Skomski, H. Dillon, Q. Xing, A. Palasyuk, M. McCartney, D. Smith, S. Constantinides, R. McCallum, I. Anderson, V. Antropov e M. Kramer, “Architecture and magnetism of alnico,” *Acta Materialia*, vol. 74, pp. 224-233, 2014.
- [2] F. Weschenfelder, P. Pauletti, S. . D. Bittencourt, L. Pelegrini, D. K. Ito e L. Schaeffer, “Situação Atual e Perspectivas da Produção de Ímãs Permanentes e Reservas de Terras Raras: Brasil x Mundo,” *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, vol. 9, pp. 309-315, 2012.
- [3] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito e T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, 2007.
- [4] E. Roduner, “Size matters: why nanomaterials are different,” *Chemical Society Reviews*, vol. 35, p. 583–592, 16 Março 2006.
- [5] V. Biondo, “Produção e Caracterização de Nanoplacas Metálicas Obtidas por Moagem de Alta Energia,” Maringá, 2010.
- [6] R. Kelsall, I. Hamley e M. Geoghegan, *Nanoescale Science and Technology*, John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [7] G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis – Principles and Applications*, Oxford University, 1987.
- [8] J. K. K., *Handbook of Nanomedicine*, Humana Press, 2008.
- [9] S. Seal, *Functional Nanostructure Processing, Characterization, and Applications*, New York: Springer Science, 2008.
- [10] L. Néel, “Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation,” *Journal de Physique Archives*, vol. 15, pp. 225-239, 1945.
- [11] B. Cullity e C. Graham, “Introduction to Magnetic Materials,” Institute of Electrical and Electronics Engineers, New Jersey, 2009.

- [12] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in Materials Science*, pp. 1-184, 2001.
- [13] V. Biondo, "Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ Submetido à Moagem de Alta energia," Maringá, 2005.
- [14] M. S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy*, Elsevier, 2015.
- [15] A. S. Takimi, "Obtenção de Superligas NiCrAlY Nanoestruturados por Moagem de Alta Energia e sua Aplicação por Aspersão Térmica Hipersônica (HVOF)," Porto Alegre, 2004.
- [16] M. Castagnet, "Avaliação da Compressibilidade de Misturas de pós de nióbio e alumínio ativadas mecanicamente," São Paulo, 2008.
- [17] M. A. Ibrahim, T.-w. Lan, J. K. Huang, Y.-Y. Chen, K.-H. Wei, L.-J. Li e C. W. Chu, "High quantity and quality few-layers transition metal disulfide nanosheets from wet-milling exfoliation," *RSC Advances*, vol. 3, 2013.
- [18] Deepika, L. H. Li, A. M. Glushenkov, S. K. Hait, P. Hodgson e Y. Chen, "High-Efficient Production of boron nitride Nanosheets via an Optimized Ball Milling Process for Lubrication in Oil," *Scientific Reports*, 3 December 2014.
- [19] N. G. Akdogan, G. C. Hadjipanayis e D. J. Sellmyer, "Novel $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanoflakes and nanoparticles for the development of high energy nanocomposite magnets," *Nanotechnology*, 5 Julho 2010.
- [20] H. M. Dillon, "Effects of heat treatment and processing modifications on microstructure in alnico 8H permanent magnet alloys for high temperature applications," Ames, Iowa, 2014.
- [21] O. Gutfleisch, "Hard Magnetic Materials, Basic Principles," em *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, Dresden, Germany, Elsevier, pp. 269-273.
- [22] K. J. Strnat, "Modern Permanent Magnets for Applications in Electro-Technology," *Proceedings of the IEEE*, vol. 78, Junho 1990.

- [23] P. Campbell, *Permanent Magnet Materials and their Application*, Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [24] A. C. D. d. Medeiros, “Anisotropia Magnética (110) em nanofilmes de Permalloy Sobre MgO (100),” Natal, 2014.
- [25] H. Kronmüller, “Coercivity Mechanisms,” em *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, Elsevier, 2005, pp. 67-81.
- [26] E. H. Frei, S. Shtrikman e D. Treves, “Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles~,” *Physical Review*, vol. 106, pp. 446-455, 01 May 1957.
- [27] B. K.H.J e D. B. F.R, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [28] G. Herzer, “Grain size of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets,” *IEEE Transactions an magnetics*, vol. 26, september 1990.
- [29] R. McCurrie, “The Structure and Properties of Alnico Permanent Magnet Alloy,” em *Ferromagnetic Materials*, North-Holland Publishing Company, 1982.
- [30] Magnetic Materials Producers Association, *Standard Specifications for Permanent Magnet Materials*, Chicago.
- [31] e-Magnets UK , “Alnico-Info.com,” [Online]. Available: <http://www.alnico-info.com/>. [Acesso em 24 Janeiro 2016].
- [32] S. Shtrikman e D. Treves, “On the Alnico Problem,” *Journal of Applied Physics*, vol. 37, 1 Março 1966.
- [33] X. Li, A. Chiba, M. Sato e S. Takahashi, “Synthesis and Characterization of nanoparticles of Alnico alloys,” *Acta Materialia*, pp. 5593-5600, 23 Julho 2003.
- [34] V. Povitsky, E. Granovsky, A. Fridman, E. Makarov e P. P. Pashkov, “X-Ray and Mössbauer Study of Alnico 8,” *IEEE Transactions on Magnetics* , Junho 1970.
- [35] E. Nesbitt e H. Williams, “Shape and Crystal Anisotropy of Alnico 5,” *Journal of Applied Physics*, vol. 26, October 1955.

- [36] K. Buschow, “Alnicos and Hexaferrites,” em *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, Elsevier, 2005.
- [37] M. Stanek, L. Wierzbicki e M. Leonowicz, “Investigations of thermo-magnetic treatment of Alnico 8 alloy,” *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 55, 2010.
- [38] C. R. F. Ferreira, “Aspectos Tecnológicos da Fabricação de Ímãs Permanentes Fundidos,” Porto Alegre, 1997.
- [39] C. Yang, W. Lee e S. Choi, “Magnetic properties of sintered Alnico 5 magnet via rapid solidification technology,” *Journal of Applied Physics*, vol. 75, 15 May 1994.
- [40] O. Akdogan, W. Li e G. Hadjipanayis, “High coercivity of Alnico thin films: effect of Si substrate and the emergence of a novel magnetic phase,” *Journal of Nanoparticle Research*, 4 June 2012.
- [41] Y. Sun, J. Zhao, Z. Liu, W. Xia, S. Zhu, D. Lee e A. Yan, “The phase and microstructure analysis of Alnico magnets with high coercivity,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 58-62, 5 December 2015.
- [42] J. Shui, S. Zhang, W. Liu, Y. Yu, G. Jiang, S. Xie, C. Zhu e C. Chen, “Exploration of Alnico alloy as a magnetic electrode material for lithium-ion batteries,” *Electrochemistry Communications*, pp. 33-38, 4 November 2003.
- [43] X. Li, A. Chiba, M. Sato e S. Takahashi, “Synthesis and characterization of nanoparticles of Alnico alloys,” *Acta Materialia*, vol. 51, p. 5593–5600, 23 July 2003.
- [44] M. Johnson, P. Bloemen, F. den Broeder e J. de Vries, “Magnetic anisotropy in metallic multilayers,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 59, p. 1409–1458, 1996.
- [45] C. Yang, S. D. Choi, W. Y. Lee e Y. G. Son, “Process for Manufacturing Alnico System Permanent Magnet”. Estados Unidos da América Patente 5,520,748, 28 Maio 1996.
- [46] W. Schäfer, E. Jansen, W. Kockelmann, A. Alker, A. Kirfel, D. Seitz e M. Grönefeld, “Variations of Microstructure and texture of permanent magnetic Alnico alloys,” *Physica B*, pp. 866-867, 2000.
- [47] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, New York: Oxford University Press, 1997.

- [48] H. Zijlstra, "Permanent Magnetism Theory," em *Ferromagnetic Materials*, vol. 3, North-Holland Publishing Company, 1982.
- [49] M. Bououdina e J. P. Davim, *Handbook of Research on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials*, Engineering Science Reference, 2014.
- [50] R. Siegel, E. Hu e M. Roco, "Nanostructure Science and Technology," 1999.
- [51] F. A. C. Milheiro, "Produção e caracterização de pós compósitos nanoestruturados do metal duro WC-10Co por moagem de alta energia," 2006.
- [52] D. A. Silveira, "Estudo de nanoplacas preparadas por moagem e liofilização," Maringá, 2011.
- [53] S. M. Hao, T. Takayama, K. Ishida e T. Nishizawa, "Miscibility gap in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Co Systems," *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, pp. 1819-1828, October 1984.
- [54] M. A. M. Oliveira, "Vibrações de Nanoplacas," Porto, 2014.
- [55] M. Ullah, M. E. Ali e S. B. A. Hamid, "Surfactant-Assisted Ball Milling: A novel route to novel materials with controlled nanostructure- A review," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 37, pp. 1-14, 2014.
- [56] B. G. d. Silva, "Dinâmica da Magnetização em Nanoestruturas Cilíndricas Eletrodepositadas," Rio de Janeiro, 2011.
- [57] M. Di Ventra, S. Evoy e J. R. Heflin, Jr., *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Springer Science + Business Media, 2004.
- [58] F. Zhu, L. Alvensleben e P. Haasen, "A Study of Alnico Magnets by Atom Probe Field Ion Microscopy," *Scripta Metallurgica*, vol. 18, pp. 337-342, 1984.