UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DAVID TENÓRIO ALECRIM JUNIOR

Avaliação da magnetoestricção de fases magnéticas no sistema Fe-Ti

Lorena – SP
2012

DAVID TENÓRIO ALECRIM JUNIOR

Avaliação da magnetoestricção de fases magnéticas no sistema Fe-Ti

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do programa de Pós-graduação de Engenharia de Materiais na área de concentração:Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientadora: Prof.ªDrª Cristina Bormio Nunes.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena-SP

Abril-2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Alecrim Junior, David Tenório
Avaliação da magnetoestricção de fases magnéticas no sistema Fe-Ti / David Tenório Alecrim Junior; Orientadora Cristina BormioNunes.
-ed. reimpr., corr. 2012.
85 p.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais. Área de concentração: Materiais Metálicos Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidadede São Paulo.

1. Ligas à base de Fe2. Magnetoestricção 3. Fe-TiI. Título.

CDU 669.018

Aos meus pais, que sempre me incentivaram e se privaram de tantos sonhos em função da minha formação profissional.

Aos meus irmãos Patrícia, Viviane e Dennis que sempre me apoiaram para a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Profª. Dra. Cristina Bormio Nunes pela orientação, conselhos, compreensão, paciência e inestimável ajuda prestada durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Prof.ª Dra. Reiko pela oportunidade concedida para a realização das medidas de magnetização e magnetoestricção e também pelo excelente suporte dado durante o período destas medidas.

Ao Sr. Geraldo Prado pela excelente assistência dada durante a realização da parte experimental deste trabalho e pela amizade.

Aos docentes Drs. Antônio Jefferson, Gilberto Coelho, Carlos Angelo, Hugo Sandim, Durval, e Miguel Justino, pelo conhecimento compartilhado e pelo incentivo na conclusão de mais uma importante conquista em minha carreira.

Ao amigo Msc. Cláudio Teodoro dos Santos pelos conhecimentos compartilhados e ao apoio em geral.

À Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade de São Paulo, pela oportunidadede realização do curso de mestrado.

Ao amigo Fernando Fernandes da Silva pela prontidão e disposição de me ajudar em todos os sentidos, para conclusão deste trabalho.

Ao Sr. Odilon, da Gerdau que também me auxiliou na obtenção da parte experimental de caracterização microestrutural.

Ao Sr. Renato e demais funcionários da oficina que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização da parte experimental.

A FAPESP pelo apoio financeiro referente aos processos 04-09779-1 e 2008/07463-8, sem os quais o presente trabalho não poderia ter sido realizado.

“Viver no mundo sem tomar consciência do significado do mundo é como vagar por uma imensa biblioteca sem tocar os livros”

Ensinamentos Secretos de Todos os Tempos

RESUMO

ALECRIM JUNIOR, D. T. **Avaliação da magnetoestricção de fases magnéticas do sistema Fe-Ti**. 2011. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

Trabalhos publicados a partir do ano 2000 mostraram que a adição de Ga e Al ao Fe resulta em ligas com elevada magnetoestricção em campos magnéticos baixos, além de boas propriedades mecânicas e baixo custo associado (CLARK, 2001; GURUSWAMY, 2004). A partir daí os esforços foram direcionados para a descoberta de novas ligas magnetoestrictivas à base de Fe com propriedades similares às encontradas nas ligas Fe-Ga e Fe-Al. De fato, altos valores de magnetoestricção são de grande interesse para aplicações principalmente em sensores e atuadores, mas valores de magnetoestricção muito baixos ou nulos também proporcionam uma propriedade notável e desejável para muitas aplicações como em transformadores elétricos e sensores de fluxo. Este fenômeno de magnetoestricção ocorre em materiais que exibem deformação elástica na presença de um campo magnético aplicado. No presente trabalho, foi adicionado o titânio ao ferro para avaliar a influência em ligas de Fe-Ti com diferentes frações volumétricas da fase Fe_2Ti na magnetoestricção e a relação com a microestrutura das ligas. Foi descoberto que as amostras de $Fe_{100-x}Ti_x$ para $x < 34,0$ at.% apresentam uma magnetoestricção muito pequena. O Ti tem uma pequena solubilidade no α-Fe, de aproximadamente 8,5% a 1200 ºC e diminui a 5% a 1000 ºC formando uma fase que também é ferromagnética. Assim, quando a solubilidade de Ti em α-Fe é excedida há então a formação desta fase ferromagnética ordenada Fe_2Ti chamada de Laves, com estrutura cristalina C14. Como a quantidade de Ti aumenta nas ligas estudadas, a fração volumétrica da fase Laves também aumenta e assim foi possível avaliar a magnetoestricção e a microestrutura das ligas formadas. Para isso, foram produzidas por fusão a arco as ligas com 1,61% a 34,0 % de Ti. Todas estas ligas foram submetidas a tratamentos térmicos em 1200 °C por 60 h para fim de homogeneização destas. A magnetoestricção de saturação (λ_S) medida nas amostras foi muito pequena. Para as ligas com 20 e 28,0% Ti, a λ_S foi positiva nas e para as demais, λ_S foi negativa. Concluiu-se que a substituição do Fe por Ti de um modo geral melhorou a magnetoestricção do Fe, porém a melhora não foi tão relevante quanto à observada pela substituição por Ga.

Palavras - chaves: Magnetoestricção. Magnetização. Fe-Ti.

ABSTRACT

ALECRIM JUNIOR, D. T. **Evaluation of magnetostriction of magnetics phases in the Fe-Ti system.**2011. 85 f. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

Since 2000, studies indicated that the addition of Ga and Al in Fe results in alloys with high magnetostriction at low magnetics fields as well as good mechanical properties and low cost associated (CLARK, 2001; GURUSWAMY, 2004). Since that, efforts have been directed to the discovery of new magnetostrictive Fe-based alloys with similar properties to those found in Fe-Ga and Fe-Al alloys.In fact, high values of magntetostriction are of great interest for applications, mainly in electric sensors and actuators but low values or zero magnetostriction is also a remarkable property, desirable for many applications such as electric transformers and fluxgate sensor cores. This phenomenon of magnetostriction occurs in materials that exhibit elastic strain in the presence of an applied magnetic field. In the present work, titanium was added to iron with the purpose of evaluating its influence on the magnetostriction of Fe. The variation on the magnetostriction was investigated as a function of different volumetric fractions of ordered phase Fe_2Ti that coexist with the α-phase. It was found that the samples of $Fe_{100-x}Ti_x$ for x < 34,0 at.% has a very small magnetostriction. The Ti has a small solubility in α-Fe, of approximately 7,0 % 1200 ºC and reduces at 5% 1000 ºC forming a phase that also is ferromagnetic. Thus, when the solubility of Ti in α-Fe is exceeded there is the formation of this ordered phase Fe_2Ti, a Laves phase, with crystalline structure C14. As the amount of Ti increases in the alloys, the fraction of volume of the Laves phase also increases and then it was possible to evaluate the magnetostriction and the microstructure of the alloys formed. Therefore, Fe-Ti alloys were produced by arc melting with 1,61% to 34,0 % of Ti. All the Fe-Ti alloys were heat-treated at the temperatures of 1200 °C for 60 h intending to homonezation of the alloy. The saturation magnetostriction (λ_S) measured in the samples was small. For alloys with 20 and 28% of Ti ,λ_S was positive and for the other samples, λ_S was negative. We concluded that the substitution of Fe by Ti generally improved the magnetostriction of Fe, but the improvement was not as relevant as that observed by Ga substitution.

Keywords: Magnetostriction, Magnetization, Fe-Ti.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1. Figura 2.1 - Desenho esquemático ilustrando a magnetoestricção.....24
2. Figura 2.2 - Orientações Cristalográficas no Terfenol.....30
3 Figura 2.3 - Processo de deslocamento de paredes de domínios e rotação.....31
4. Figura 2.4 - Curvas qualitativas de M vs. H e λs vs. H.....32
5. Figura 2.5 - Magnetização e magnetoestricção do α-Fe.....33
6. Figura 2.6 –a) Esboço da perspectiva da estrutura atômica Fe_2Ti. b)Segunda possível configuração espacial de 12 átomos.....34
7. Figura 2.7- Estrutura cristalina CCC, da fase A2- α-Fe.....36
8. Figura 2.8 - Alinhamento do momento magnético do spin e orbital.....35
9. Figura 2.9 - Possibilidades de orientação do spin em campo magnético externo.....30
10. Figura 2.10- Magnetoestricção de ligas Fe-Ga em 150 K…….....40
11. Figura 2.11 - Diagrama de fases do sistema Fe-Ti.....41
12. Figura 3.1 - Fluxograma de produção e caracterização das ligas.....43
13. Figura 3.2 - Fatias encapsuladas em tubo de quartzo.....48
14. Figura 3.3 - Magnetômetro utilizado para a medida de magnetização das amostras.....53
15. Figura 3.4 - Representação esquemática de um extensômetro acoplado em uma amostra.....53
16.Figura 3.5 - Desenho esquemático do dilatômetro de capacitância.....55
17. Figura 4.1 - Micrografia da amostra da liga Fe-1,61 %. de Ti -1000x TT.....57
18. Figura 4.2 - Micrografia da amostra da liga Fe-2,43% de Ti -1500x TT.....58
19. Figura 4.3 - Micrografia da amostra da liga Fe-6,0% de Ti -1500x TT.....58
20. Figura 4.4 - Micrografia da amostra da liga Fe-10,0% de Ti -300x TT.....59
21. Figura 4.5 - Micrografia da amostra da liga Fe-12,5% de Ti -300x TT.....59
22. Figura 4.6 - Micrografia da amostra da liga Fe-14,5% de Ti -300x TT.....60
23. Figura 4.7 - Micrografia da amostra da liga Fe-16,0% de Ti -300x TT.....60
24. Figura 4.8 - Micrografia da amostra da liga Fe-20,0% de Ti -1000x TT.....61
25. Figura 4.9 - Micrografia da amostra da liga Fe-28,0% de Ti -1000x TT.....61
26. Figura 4.10 - Micrografia da amostra da liga Fe-33,3% de Ti -300x TT.....62
27. Figura 4.11 - Micrografia da amostra da liga Fe-34,0% de Ti -1000x TT.....62
28. Figura 4.12 - Difratogramas das amostras das ligas Fe-1,61 a 6,0%de Ti 65
29. Figura 4.13 - Difratogramas das amostras das ligas Fe-10,0 a 16,0%de Ti 65
30. Figura 4.14 - Difratogramas das amostras das ligas Fe-20,0 a 34,0%de Ti 66
31. Figura 4.15 - Magnetização de saturação das amostras de Fe-1,61 a 6,0% de Ti.....68
32. Figura 4.16 - Magnetização de saturação das amostras de Fe-10,0 a 16,0% de Ti.....68
33. Figura 4.17 - Magnetização de saturação das amostras de Fe-20,0 a 34,0% de Ti.....69

34. Figura 4.18 - Magnetização de saturação das amostras Fe-10,0 a 34,0% de Ti.....69
35. Figura 4.19 - Magnetoestricção long., trans. e total das amostras entre 1,61 e 6,0%de Ti (a-d).....72
36. Figura 4.20 - Magnetoestricção long. e trans. e total das amostras entre 10,0 e 16,0%de Ti (a-e).73
37. Figura 4.21 - Magnetoestricção longitudinal, transversal e total do ferro puro.....74
38. Figura 4.22 - Magnetoestricção long., trans. e total das amostras entre 20,0 e 34,0% de Ti (a-e)...77
39. Figura 4.23 - Magnetoestricção total em função da concentração de Ti em ligas Fe-Ti.....79

LISTA DE TABELAS

1.Tabela 2.1 - Magnetoestricção de ligas à base de ferro.....22
2.Tabela 2.2 - Propriedades físicas e químicas dos elementos ferro e titânio.....23
3.Tabela 2.3 - Magnetoestricção de alguns materiais em temperatura ambiente.....38
4 Tabela 3.1 - Composição nominal das ligas Fe-Ti.....43
5. Tabela 3.2 - Massas dos Fe e Ti para a produção dos lingotes de Fe-Ti.....46
6. Tabela 3.3 - Ponto de fusão das ligas e corrente aplicada para fusão 47
7. Tabela 4.1 - Perda de massa das amostras de Fe-Ti.....56
8. Tabela 4.2 - Resultados dos Espectros 1 e 2 das amostras das ligas Fe-1,61 a 34,0% de Ti 63
9. Tabela 4.3 - Fração volumétrica das fases (Feα,Ti) e Fe_2Ti entre 10 e 28% de Ti.....71
10. Tabela 4.4 - Resultados de magnetoestricção das amostras Fe-Ti 78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CS	Como-solidificada (Estado bruto de solidificação ou de fusão)
DC	DirectCurrent (Corrente contínua)
DRX	Difração de raios X
EDS	Energy DispersiveSpectroscopy (Espectrometria de energia dispersiva)
ERE	Elétrons retroespalhados
TCC	Estrutura tetragonal de corpo centrado
TT	Tratada Termicamente
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Óptico
O	Estrutura Ortorrômbica
PPMS	PhysicalPropertiesMeasurement System (Sistema de medidas de propriedades físicas)
PPM	Parte por milhão ($1x10^{-6}$)
u.a.	Unidade arbitrária
VTI	Variabletemperatureinsert (Câmara de temperatura variável)

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual atômico
(Fe-α, X)	Solução sólida substitucional Feα-X (X=Ti) com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) aleatória
λ	Magnetoestricção linear
λ_s	Magnetoestricção de saturação
M	Magnetização
M_S	Magnetização de saturação
$\mu_0 H$	Campo magnético externo aplicado (ou indução magnética)
%vol.	Percentual volumétrico
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....21
2.1 DEFINIÇÃO DE MAGNETOESTRICÇÃO.....21
2.1.1 Magnetoestricção de Ligas à Base de ferro.....21
2.1.2 Magnetoestricção Espontânea Em Materiais Isotrópicos.....24
2.1.3 Magnetoestricção Induzida Por Campo 25
2.1.4 Magnetoestricção de Saturação.....27
2.1.5 Magnetoestricção em Materiais Anisotrópicos 28
2.1.6 Magnetoestricção em Materiais Policristalinos.....29
2.2 RELAÇÃO ENTRE A MAGNETIZAÇÃO E A MAGNETOESTRICÇÃO.....30
2.3 ORIGEM DA MAGNETOESTRICÇÃO 35
2.4 MEDIDAS DE MAGNETOESTRICÇÃO 36
2.5 MATERIAIS MAGNETOESTRICTIVOS.....38
2.5.1 Ligas Fe-Ga (Galfenol) 39
2.5.2 Efeito dos Elementos Não-Magnéticos no Fe 40
2.5.3 Diagrama de fases do sistema Fe-Ti na região rica em Ferro 41
3. MATERIAIS E MÉTODOS 43
3.1 Produção das ligas.....35
3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....47
3.3 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA 49
3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL 49
3.4.1 Microscopia Óptica 49
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....50
3.4.2.1 Obtenção das Micrografias.....50
3.4.2.2 Microanálise Composicional por EDS 50
3.4.2.3 Análise Digital de Imagens.....51
3.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 51
3.4.3.1 Obtenção dos Difratogramas.....43
3.4.3.2 Identificação das Fases 52
3.5 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA 52
3.5.1 Características das Amostras.....52
3.5.2 Medidas de Magnetização e Magnetoestricção.....52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 55
4.1 AMOSTRAS DAS LIGAS Fe-Ti 55

4.1.1 Análise das Perdas de Massa.....55
4.1.2 Caracterização Microestrutural 56
4.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....56
4.1.2.2 Difratometria de raios-X 63
4.1.3 Caracterização Magnética 66
4.1.4 Caracterização da Magnetoestricção.....71
5. CONCLUSÕES.....79
REFERÊNCIAS 81

1- INTRODUÇÃO

Avanços em materiais magnetoestrictivos obtidos a partir do ano 2000 colocaram estes materiais novamente em evidência. Os estudos de Clark et al. (2001) e Guruswamy et al. (2004) mostraram que a adição de Ga e Al ao Fe resulta em ligas com elevada magnetoestricção em campos baixos, além de boas propriedades mecânicas e baixo custo associado. Segundo Clark et al. (2007), a magnetoestricção de saturação na direção cristalográfica <100> (λ_{100}) pode atingir valores superiores a 400 x 10^{-6}ppmem monocristais e 275 x 10^{-6}ppmem policristais altamente texturizados. A título de comparação o ferro puro apresenta o λ_{100} por volta de 20 x 10^{-6}ppm a liga Fe-15%Al (% em atômico; toda % ao longo do presente documento será também em atômico) apresenta 140 x 10^{-6}ppme a liga Fe-6,8% Be 101 x 10^{-6}ppm(SRISUKHUMBOWORNCHAI, 2001; GURUSWAMY, 2002).

Argumenta-se que a expansão da rede devido à substituição do Ga por Fe (cúbico de corpo centrado) estaria atuando no sentido de favorecer o acoplamento spin- órbita, que é quase desprezível no ferro puro e esta seria a causa do aumento da magnetoestricção nesta liga. O titânio tem raio atômico 1,47 Å que é maior que o do Ga (1,41 Å), ambos maiores que o do Fe que é 1,26 Å.

O objetivo deste trabalho foi ampliar o estudo da substituição do Fe por Ti. O Ti tem uma pequena solubilidade no α-Fe, de aproximadamente 7,0% a 1200 ºC e diminui a 5% a 1000 ºC formando uma fase que também é ferromagnética (MASSALSKI, T. B., 1996). Assim, quando a solubilidade de Ti em α-Fe é excedida há então a formação desta fase ferromagnética Fe_2Ti ordenada e chamada de Laves, com estrutura cristalina C14. Como a quantidade de Ti aumenta nas ligas estudadas, a fração volumétrica da fase Laves também aumenta e assim foi possível avaliar a magnetoestricção e relação desta com a microestrutura das ligas formadas. Para isso, foram produzidas por fusão a arco as ligas com 1,61% a 34,0 % de Ti. Todas estas ligas foram submetidas a tratamentos térmicos em 1200 °C por 60 h para fim de homogeneização destas. Em um trabalho anterior, iniciou-se o estudo de magnetoestricção em ligas do sistema Fe-Ti, onde foram estudadas ligas de $Fe_{100-x}Ti_x$ (x em % atômica) somente para porcentagens de Ti onde x = 5, 10, 15, e 20% de Ti.

As amostras foram tratadas termicamente a 1000ºC, 1100ºC e 1250ºC e as mesmas foram identificadas como monofásicas e bifásicas conforme as fases formadas. Os resultados mostraram que a magnetoestricção nestas ligas Fe-Ti é muito pequena, menor que 10×10^{-6} (10 ppm). (BELARMINO, A.R., 2005).

No presente trabalho de dissertação ampliamos o estudo do efeito da magnetoestricção nas ligas ricas em ferro, investigando a magnetoestricção em ligas mais ricas em ferro com quantidades entre 1,61 e 6,0% de Ti, e também em ligas mais ricas em Ti, com quantidades entre 10,0 a 34,0% de Ti.

Desta forma, conforme ilustrado no diagrama de fases do sistemaFe-Ti na Figura 2.11, as ligas escolhidas contemplam o campo monofásico α-Fe, o campo bifásico α-Fe + Fe_2Ti e todo o campo da fase Fe_2Ti, denominada de fase C14 ou fase Laves.

Dados de magnetoestricção em ligas Fe-Ti foram encontrados apenas em Hall (1960), mas foram obtidas apenas para concentrações de Ti < que 6,0% e campos máximos de 0,1 T.

Vale ressaltar também que apesar de altos valores de magnetoestricção serem bastante interessantes para aplicações, valores de magnetoestricção quase nulos também o são. Por exemplo, para aplicações em sensores de fluxo para baixos campos (BENYOSEF, L. C. C., 2008) a fim de produzir dispositivos com níveis de ruído mais baixos e também em chapas de transformadores que demandam baixos valores de magnetoestricção para redução das perdas histeréticas e consequentes efeitos de aquecimento em motores.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÃO DE MAGNETOESTRICÇÃO

O texto a seguir corresponde ao presente item 2.1 até o item 2.5 foi retirado da dissertação de mestrado de Dos Santos, (2005).

A *magnetoestricção*[*] é a deformação reversível (contração ou dilatação) de um material na presença um campo magnético aplicado ou o efeito recíproco de alteração de suas propriedades magnéticas, tal como a susceptibilidade e a magnetização, com a aplicação de uma tensão mecânica (SRISUKHUMBOWORNCHAI; GURUSWAMY, 2002).

O fenômeno de magnetoestricção foi descoberto por *James Prescott Joule*, que demonstrou sua existência medindo as mudanças de comprimento em uma barra de ferro quando submetidas a fracos campos magnéticos (GIBBS, 1992).

De um ponto de vista fenomenológico, há de fato dois principais tipos de magnetoestricção a considerar: a *magnetoestricção espontânea* originada do ordenamento dos momentos magnéticos dentro de domínios na temperatura de Curie, e a *magnetoestricção induzida por campo*, originada da reorientação dos momentos magnéticos devido à ação de um campo magnético (DAPINO, 1999; JILES, 1998). Em ambos os casos, a magnetoestricção (λ) é definida simplesmente como:

$$\lambda = \frac{\Delta L}{L} \tag{2.1}$$

Onde ΔL é a variação linear do comprimento da amostra e L é o comprimento inicial.

2.1.1 Magnetoestricção de Ligas à Base de ferro

A Tabela 2.1 mostra os resultados de magnetoestricção de saturação obtidos por Hall (1960) para ligas à base de Fe e a Tabela 2.2 mostra algumas propriedades físicas e químicas dos materiais elementos que iremos utilizar neste trabalho, o ferro e o titânio.

[*] Também chamada por alguns autores de *magnetostrição*.

A magnetoestricção de saturação média representada porλ_S, apresentada na tabela, foi obtida para um material policristalino isotrópico pela equação:

$$\lambda_S = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \tag{2.2}$$

Onde λ_{100} e λ_{111}correspondem as magnetoestricções nas direções cristalográficas [100] e [111]

Tabela 2.1 – Magnetoestricção de ligas à base de ferro (HALL, 1960)

Liga	**$^a{}_{100}$ (x10^{-6})**	**$^a{}_{111}$ (x10^{-6})**	**$^a{}_S$ (x10^{-6})**
Fe-3,05V	28,3	-12,4	3,88
Fe-6,62V	28,4	-12,6	3,8
Fe-12,4V	38,7	-8,4	10,44
Fe-15,6V	42,8	-9,7	11,3
Fe-2,18Mo	31,9	-13,2	4,84
Fe-3,41Mo	32,5	-10,3	6,82
Fe-4,35Mo	39,3	-8,3	10,74
Fe-3,95Ge	32,2	-0,8	12,4
Fe-5,73Ge	37,1	-3,5	12,74
Fe-15,6Cr	51,3	-6,3	16,74
Fe-21,1Cr	51,7	-2,7	19,06
Fe-1,61Ti	**17,7**	**-15,7**	**-2,34**
Fe-2,43Ti	**14,5**	**-13,1**	**-2,06**
Fe-1,18Sn	13,3	-15,3	-3,86
Fe-1,80Sn	12,1	-13,9	-3,5

Tabela 2.2 – Propriedades físicas e químicas do ferro e do Titânio

Propriedades (20°C)	**~-Fe**	**Ti**
Número Atômico	26	22
Distribuição Eletrônica do átomo	$(Ar)4s^2 3d^6$	$(Ar)3d^2 4s^2$
Eletronegatividade	1,83	1,54
Valência	2, 3, 4 ou 6	2 ou 4
Raio Atômico (nm)	0,1411	0,176
Estrutura Cristalina	CCC	HC
Parâmetro de Rede (nm)	a = 0,28665	a = 0,2950 c = 0,4683
Massa Molar (g/mol)	55,847	47,867
Massa Específica (g/cm^3)	7,87	4,51
Temperatura de Fusão (°C)	1538	1668
Pressão de Vapor em 1500°C (Pa)	2,05	0,49
ClassificaçãoMagnética	Ferromagnético	Paramagnético

2.1.2 Magnetoestricção Espontânea Em Materiais Isotrópicos

Quando um material ferromagnético é resfriado em temperaturas abaixo de sua temperatura de Curie, ocorre uma transição magnética para um estado paramagnético, onde os momentos magnéticos estão desordenados (Figura 2.1 (a)) para um estado ferromagnético ordenado, onde os momentos magnéticos estão ordenados (Figura 2.1 (b)). Na transição para o estado ferromagnético, o ordenamento magnético ocorre em determinadas regiões contendo um grande número de átomos (tipicamente $1{,}0 \times 10^{12}$ - $1{,}0 \times 10^{18}$). Estes volumes em que todos os momentos estão alinhados são denominados de *domínios magnéticos*. A magnetização espontânea (M_e) de saturação dentro de cada domínio varia de domínio para domínio em todo o material de maneira que a magnetização resultante é nula.

A transição para o estado ferromagnético é acompanhada por uma variação das dimensões do material, que é conhecida como magnetoestricção espontânea (λ_0) ou magnetoestricção de troca (DAPINO, 1999; JILES, 1998).

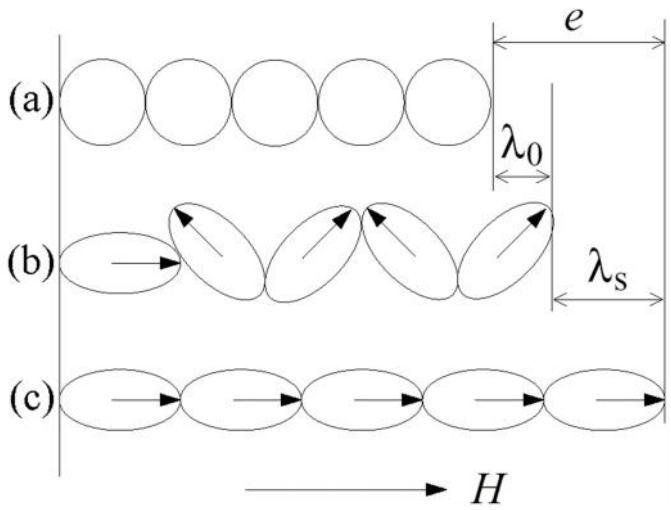


Figura 2.1 – Desenho esquemático ilustrando a magnetoestricção no: (a) estado paramagnético, (b) estado ferromagnético desmagnetizado e (c) ferromagnético magnetizado até a saturação, onde os círculos e elipses representam os domínios magnéticos, adaptado de (JILES,1998).

Para o caso de um material isotrópico as amplitudes destas magnetostricções espontâneas são independentes da direção cristalográfica.

Dentro de cada domínio isotrópico a deformação varia com o ângulo θ da direção da magnetização espontânea, ou total de acordo com a relação:

$$e(\theta) = e\cos^2\theta \tag{2.3}$$

Sendo *e* a deformação total, ou máxima do material.

A deformação média em todo o sólido devido à magnetoestricção espontânea pode ser obtida pela integração assumindo que os domínios estão orientados aleatoriamente de tal modo que qualquer direção particular é igualmente provável.

$$\lambda_0 = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} e\cos^2\theta\,\mathrm{sen}\theta\,d\theta = \frac{e}{3} \tag{2.4}$$

Esta é então a magnetoestricção espontânea causada pelo ordenamento dos momentos magnéticos em um material isotrópico, no qual os domínios estão arranjados com igual probabilidade em qualquer direção, de modo que a deformação é equivalente em todas as direções.

2.1.3 Magnetoestricção Induzida Por Campo

A magnetização de um material ferromagnético é acompanhada por uma pequena mudança de dimensões (da ordem de 1,0 x 10^{-5} a 1,0 x 10^{-6}). Esta mudança dimensional acompanhando a magnetização é conhecida como magnetoestricção induzida por campo ou simplesmente *magnetoestricção.* Estas propriedades magnetoestrictivas são interessantes para a Ciência e Engenharia dos Materiais. Em geral, a magnetoestricção refere-se a qualquer mudança em dimensão ou volume durante a magnetização.

Isto inclui os três seguintes tipos:

1. *Magnetoestricção longitudinal*[*] (λ_L) – mudança em comprimento na direção do campo aplicado:

$$\lambda_L = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_L \tag{2.5}$$

[*] A magnetoestricção longitudinal será freqüentemente representada neste trabalho por λ ao invés de λ_L.

2. *Magnetoestricção transversal* (λ_T)– mudança dimensional na direção perpendicular ao campo aplicado:

$$\lambda_T = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_T \tag{2.6}$$

3. *Magnetoestricção de volume* (*ou volumétrica*) (ω) – mudança do volume com o campo aplicado:

$$\omega = \frac{\Delta V}{V} \tag{2.7}$$

As magnetostricções longitudinais e transversais constituem a chamada *magnetoestricção linear*. Entre o estado desmagnetizado e a magnetização de saturação o volume do material permanece aproximadamente constante. Em analogia ao comportamento elástico de sólidos isotrópicos, a magnetoestricção transversal é assumida como sendo igual a $-\lambda/2$ em todas as direções normais à da magnetização. Há uma origem de magnetoestricção volumétrica que se manifesta quando o campo aplicado é elevado após magnetização de saturação ter sido atingida, ela é chamada de *magnetoestricção forçada* (CHEN, 1986).

Apesar das pequenas magnitudes da magnetoestricção na maioria dos casos, este fenômeno é de grande importância, tanto para aplicações como para pesquisa fundamental.

A magnetoestricção é um transtorno em transformadores porque contribui para a vibração e para o ruído nos circuitos magnéticos. A origem destes ruídos e vibrações vem do comportamento magnetoestrictivo dos núcleos ferromagnéticos dos transformadores, normalmente fabricados de FeSi, que expandem e contraem devido à alternância do campo magnético AC gerado nas bobinas do equipamento. Neste caso, materiais magnéticos com magnetoestricção nula ou muito pequena são de maior interesse, pois minimizariam este efeito (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

Já para aplicações em sensores e atuadores, são de grande interesse materiais que apresentam elevada magnetoestricção, preferencialmente em campos magnéticos baixos.

2.1.4 Magnetoestricção de Saturação

A magnetoestricção total disponível (Figura 2.1 (c)) é dada pela diferença entre *e*eλ_0:

$$\lambda = e - \lambda_0 = \frac{2}{3}e \tag{2.8}$$

A Equação 2.8 é útil porque fornece uma maneira de determinar a magnetoestricção espontânea ou total *e* de um material pela medida da magnetoestricção λ.

Assumindo, novamente por simplicidade, um material completamente isotrópico, a magnetoestricção em um ângulo θ com a direção do campo é dada por:

$$\lambda(\theta) = \frac{3}{2}\lambda_S\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) \tag{2.9}$$

ondeλ_S é a magnetoestricção ao longo da direção de magnetização, ou seja, a magnetoestricção de saturação.

A magnetoestricção longitudinal e a transversal estão relacionadas à λ_S para $\theta = 0^o$ e $\theta = \pi/2$, respectivamente conforme equação (2.9).

A deformação total sofrida pelo material é dada por:

$$e = \lambda_L^{\pi/2} - \lambda_T^{0} \tag{2.10}$$

Esta diferença é a deformação espontânea dentro de um único domínio.

Portanto:

$$\lambda_L - \lambda_T = \lambda_S + \frac{\lambda_S}{2} = \frac{3}{2}\lambda_S = e \tag{2.11}$$

Assim sendo, determinando *e* , através de λ_L e λ_T, obtém-se:

$$\lambda_S = \frac{2}{3}e \tag{2.12}$$

Em virtude da relação entre os efeitos, o modelo para a deformação precisa necessariamente ser acompanhado pelo modelo para a magnetização ou indução magnética.

Tal modelo é dado pelas equações magnetoestrictivas de estado:

$$\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma}\right)_{H,T} \sigma + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial H}\right)_{\sigma,T} H + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\sigma,H} T + \varphi\left(\sigma^2, H^2, T^2, \sigma H, \sigma T, HT\right) \tag{2.13}$$

$$B = \left(\frac{\partial B}{\partial \sigma}\right)_{H,T} \sigma + \left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_{\sigma,T} H + \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\sigma,H} T + \varphi\left(\sigma^2, H^2, T^2, \sigma H, \sigma T, HT\right) \tag{2.14}$$

em que a deformação ε e a indução magnética B, são expressas como uma combinação linear das contribuições da tensão interna do material, do campo magnético e da temperatura (σ,H,T). Devido à inconveniência na identificação de um grande número de parâmetros, a expansão freqüentemente é truncada em uma expressão de primeira ordem, negligenciando, por simplicidade, os efeitos térmicos (DAPINO, 1999).

2.1.5 Magnetoestricção em Materiais Anisotrópicos

Todos os materiais magnéticos possuem algum grau de anisotropia magnética, portanto a magnetoestricção precisa ser definida em relação ao eixo do cristal ao longo do qual a magnetização se encontra.

As magnetostricções ou deformações espontâneas são definidas ao longo de cada um dos eixos principais do cristal. Para materiais cúbicos existem duas constantes independentes, λ_{100} e λ_{111}. A magnetoestricção de saturação em materiais monocristalinos cúbicos é então dada por uma versão generalizada da equação para materiais isotrópicos (Eq. 2.9).

$$\lambda_S = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \frac{1}{3}\right) + \\ + 3\lambda_{111}\left(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1\right) \tag{2.15}$$

ondeλ_{100} é a magnetoestricção de saturação medida ao longo das direções <100> e λ_{111} é a magnetoestricção de saturação medida ao longo das direções <111>. Na equação 2.15, β_1, β_2 e β_3 são os cossenos nas direções relativas à direção do campo, em que a magnetoestricção de saturação é medida, enquanto que α_1, α_2 e α_3 são os cossenos nas direções do eixo ao longo das quais os momentos magnéticos são saturados.

A deformação total ao longo destes eixos quando o material resfria através da temperatura de Curie são claramente $e_{100} = (3/2)\lambda_{100}$ e $e_{111} = (3/2)\lambda_{111}$.

Usualmente deseja-se saber o valor da magnetoestricção de saturação na mesma direção do campo.

Para tanto, utilizamos modelagem matemática com agrupamento e cancelamento de termos e a equação se reduz a:

$$\lambda_S = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \tag{2.16}$$

Assim como no caso dos materiais isotrópicos, as duas constantes λ_{100} e λ_{111} podem ser determinadas pela magnetoestricção de saturação ao longo dos eixos de interesse e depois em ângulos retos. A diferença de deformação resulta $(3/2)\lambda_{100}$ e $(3/2)\lambda_{111}$ dependendo do eixo escolhido.

2.1.6 Magnetoestricção em Materiais Policristalinos

A maioria dos materiais é usada na indústria como policristais, isto é, com grãos aleatoriamente orientados. O modo correto de se calcular a magnetoestricção de materiais policristalinos é tratar o efeito como uma média do efeito dos grãos individuais. Em um material policristalino cúbico aleatoriamente orientado, a magnetoestricção de saturação média é dada por:

$$\lambda_S = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \tag{2.17}$$

ou,

$$\lambda_S = \frac{4}{15}e_{100} + \frac{2}{5}e_{111} \tag{2.18}$$

A Equação 2.17 (ou Equação 2.18) freqüentemente é usada para correlacionar dados de magnetoestricção de monocristais com os obtidos para amostras policristalinas (JILES, 1998).

2.2 RELAÇÃO ENTRE A MAGNETIZAÇÃO E A MAGNETOESTRICÇÃO

Dapino (1999) descreve a conexão entre a magnetoestricção e a magnetização considerando rotações dos momentos magnéticos no plano $(1\bar{1}0)$ de um cristal de $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$ (Terfenol-D), tal como o descrito pela na Figura 2.2.

Isto é considerada uma suposição simplificada, uma vez que em materiais reais as rotações ocorrem em todas as três dimensões.

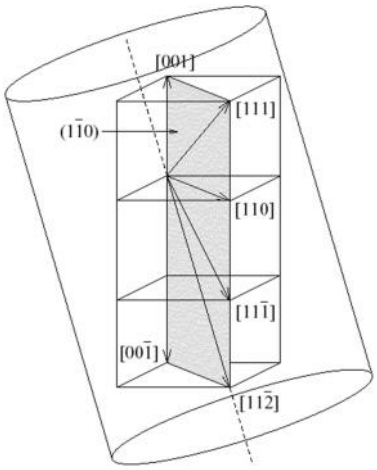


Figura 2.2 – Orientações cristalográficas em um cristal de Terfenol-D (DAPINO, 1999).

O material está inicialmente desmagnetizado, assim, a soma vetorial de todas as magnetizações dos domínios é nula, tal como mostrado na Figura 2.3 (a), e representado pela origem dos gráficos na Figura 2.4.

Quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção $[11\bar{2}]$, a magnetização M irá traçar a curva M *vs.* H mostrada na Figura 2.4 (a). A magnetoestricção também é mostrada na curva da λ *vs.* H na Figura 2.4 (b).

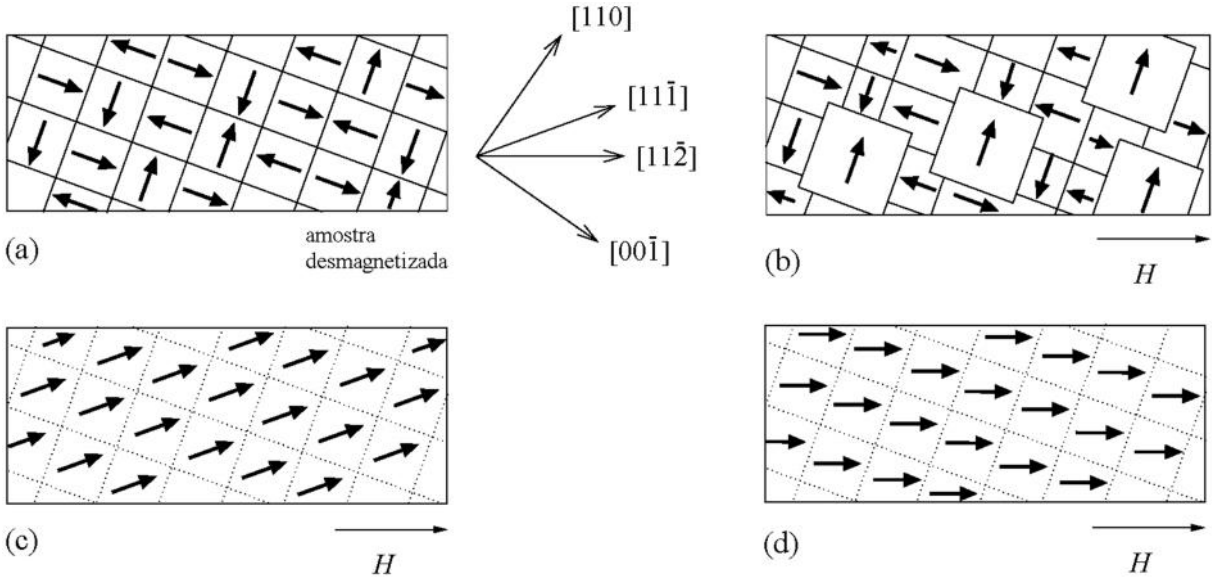


Figura 2.3 – Processo de deslocamento de paredes de domínios e rotação dos momentos magnéticos em um cristal de Terfenol-D, para o campo aplicado na direção (112), adaptado de (DAPINO, 1999).

Com baixos níveis de campo magnético, região I nas Figuras 2.4 (a) e (b), os domínios alinhados favoravelmente em relação ao campo crescem consumindo os domínios alinhados desfavoravelmente, conforme mostra a Figura 2.3 (b).

Com moderadas intensidades de campo (região II), um segundo mecanismo torna-se significante, o da rotação dos momentos magnéticos atômicos nos domínios orientados desfavoravelmente em relação ao campo, para a direção de fácil magnetização mais próxima da direção do campo. No caso em consideração, a rotação acontece para a direção $[11\bar{1}]$, que pertence à família de direções de fácil magnetização <111> no Terfenol-D. Isto acontece porque a direção fácil $[11\bar{1}]$ está mais próxima da direção $[11\bar{2}]$ do campo aplicado, formando um ângulo de 19,5° com esta direção. A energia do campo nesta região é suficiente para superar a energia de anisotropia e a rotação ocorre abruptamente, dando origem à mudança de comportamento observada na magnetização e magnetoestricção na Figura 2.4. O campo necessário para esta rotação abrupta acontecer é conhecido como *campo crítico*, *Hc.*

Em campos mais altos (região III), uma rotação coerente dos momentos magnéticos na direção $[11\bar{2}]$ acontece gradualmente, resultando em um único domínio no material.

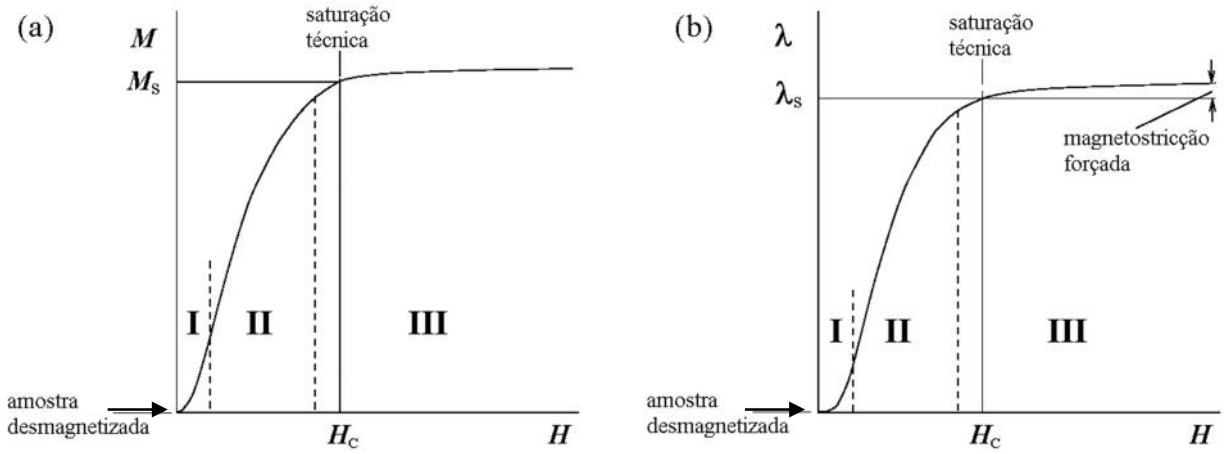


Figura 2.4 – Curva qualitativa de: (a) Magnetização versus campo magnético e (b) magnetoestricção versus campo magnético, adaptado de (DAPINO, 1999

É dito que o material atingiu a *magnetização de saturação técnica*, que corresponde ao valor da *magnetoestricção de saturação*λ_S. Entretanto, se o campo magnético é aumentado ainda mais, a magnetoestricção continua a crescer lentamente, ocasionando a chamada *magnetoestricção forçada*. Este fenômeno é causado por um aumento no ordenamento dos momentos magnéticos atômicos individuais dentro do domínio único que forma o material na saturação. O ordenamento estatístico dos momentos magnéticos dentro de um domínio é altamente dependente da temperatura e, conseqüentemente, também é a magnitude da magnetoestricção forçada (JILES, 1998). Em termos gerais, a magnetoestricção forçada é de pouca relevância para aplicações em engenharia, dado o alto valor de campo envolvido em atingi-la. Para baixos valores de magnetização, o ferro é magnetizado apenas pelo movimento de paredes de Bloch (paredes de domínio) e a magnetização em cada domínio permanece ao longo das arestas dos cubos da célula CCC.

Neste caso a maior contribuição para a magnetoestricção vem da constante na direção [100] λ_{100} = 36,2 $\times 10^{-6}$, que é positiva. Para M > 0,83 M_s, não há mais movimentação das paredes de domínio e nos domínios a magnetização tem que desviar das direções das arestas do cubo. Portanto, haverá contribuição de λ_{111} (= -30,0 x 10^{-6}) e como conseqüência a magnetoestricção é negativa em altos campos (GERSDORF, R., 1961).

A Figura 2.5 ilustra esta relação entre a magnetização e a magnetoestricção para o α-Fe.

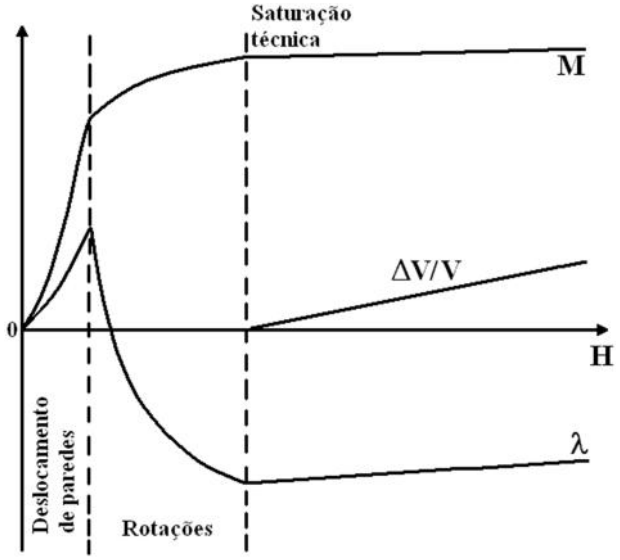


Figura 2.5 – Magnetização e magnetoestricção do α-Fe, adaptado de (CHEN, 1986).

Na Figura 2.6 (a) é apresentado um esboço da perspectiva da estrutura atômica e magnética da fase Laves - C14, Fe_2Ti com estrutura hexagonal (protótipo da fase: $MgZn_2$, hP12, 194; grupo espacial P63/mmc). As esferas escuras sombreadas com as setas representam os átomos de Fe magnéticos nas posições 6h, as esferas escuras sombreadas sem setas representam os átomos de Fe não-magnéticos nas posições 2a e as esferas claras maiores representam os átomos de Ti nas posições 4f. Na figura 2.6 (b) é apresentada a segunda possível configuração espacial de 12 átomos de Fe, omitidos para melhorar a interpretação da imagem, ao redor dos átomos de Ti-4f (esferas grandes) junto com os valores das distâncias (em Å) para Fe_2Ti (WASSERMANN, E.F. 1998).

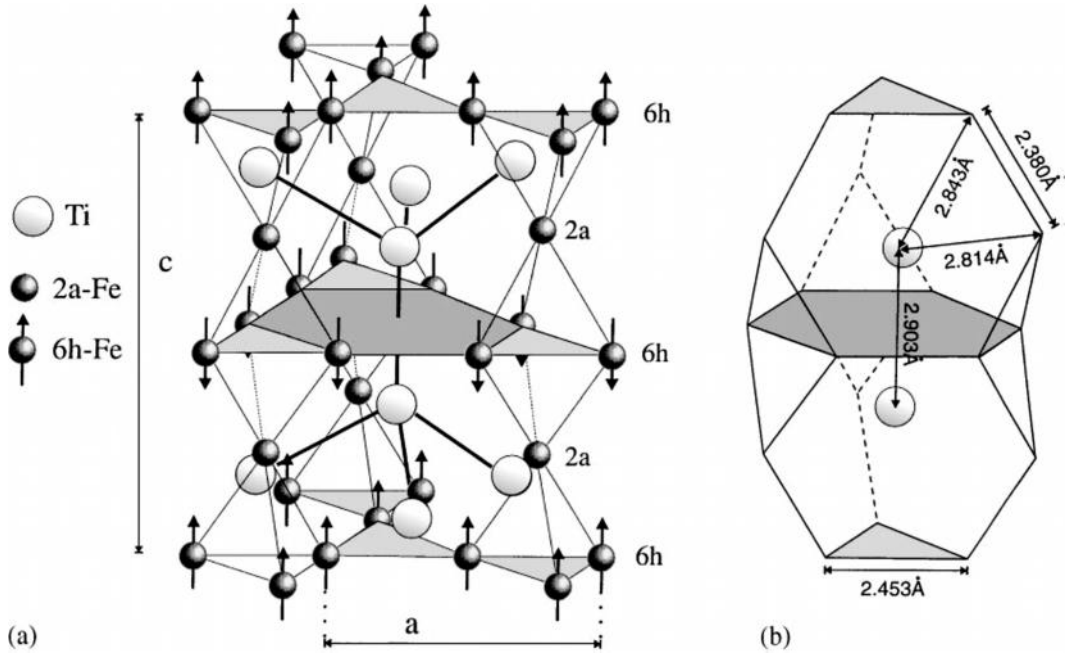
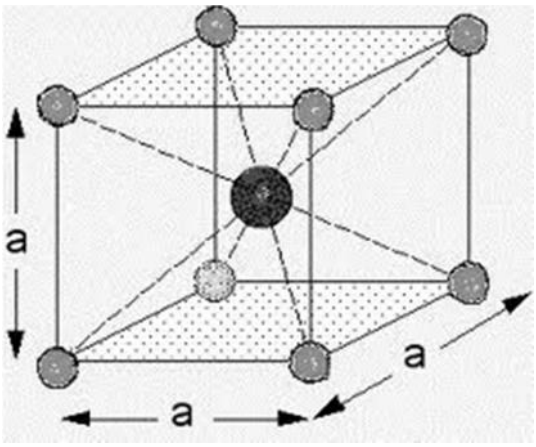


Figura 2.6. (a) Esboço da perspectiva da estrutura atômica e magnética de Fe_2Ti com a fase Laves- C14 - Estrutura hexagonal. (b) Segunda possível configuração espacial de 12 átomos de Fe.

Na Figura 2.7 é apresentada a estrutura cristalina CCC (protótipo da fase: W- cI2 – 229; grupo espacial *Im*-3*m*)



(c)

Figura 2.7. Estrutura cristalina CCC, da fase A2- α-Fe.

2.3 ORIGEM DA MAGNETOESTRICÇÃO

A interação de troca (ou acoplamento spin-spin), que mantém spins vizinhos paralelos (ou antiparalelos) um aos outros dentro dos domínios, é muito forte comparada com a interação spin-órbita. Entretanto, a energia de troca é isotrópica uma vez que ela depende somente do ângulo entre os spins adjacentes e não da direção dos spins em relação à rede cristalina, não tendo grande importância para o fenômeno da magnetoestricção.

A *magnetoestricção* e a *anisotropia magnetocristalina* são propriedades direcionais intrínsecas de materiais ferromagnéticos, portanto é razoável assumir que ambos os fenômenos compartilhem uma origem comum. A magnetoestricção calculada com base no modelo do *acoplamento spin-órbita* concorda com os resultados experimentais dentro de uma ordem de magnitude (CHEN, 1986). O acoplamento spin-órbita refere-se a um tipo de interação entre o spin e o momento angular orbital de cada elétron (Figura 2.8).

Quando um campo magnético é aplicado ao material, o spin do elétron tenta se alinhar a ele e a órbita deste elétron também tende a ser reorientada. Mas como a órbita é fortemente acoplada à rede cristalina, ela resiste à tentativa de girar o seu eixo e, conseqüentemente, o eixo do spin para a direção do campo.

Assim, a energia requerida para girar o sistema de spins de um domínio para longe de sua orientação preferencial é a energia requerida para superar o acoplamento spin-órbita.

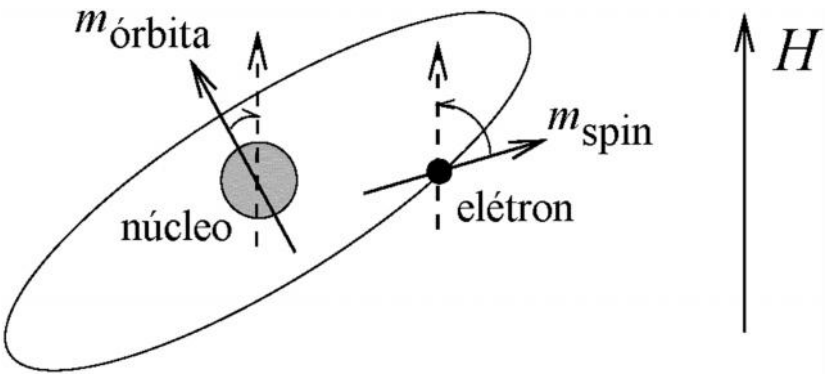


Figura 2.8 – Alinhamento do momento magnético do spin e orbital com um campo magnético externo, adaptado de (DAPINO,1999).

O acoplamento spin-órbita é fraco na maioria dos materiais ferromagnéticos (Fe, Ni, Co e ligas) o que é evidenciado pelo fato de que um campo moderado já é suficiente para girar os spins.

Os metais de terras-raras que são magnéticos, entretanto, têm uma forte interação spin-órbita, de modo que, quando um campo magnético gira os spins, as órbitas também giram resultando em uma considerável magnetoestricção.

A Figura 2.9 ilustra as duas possibilidades de orientação do spin na presença de um campo magnético externo.

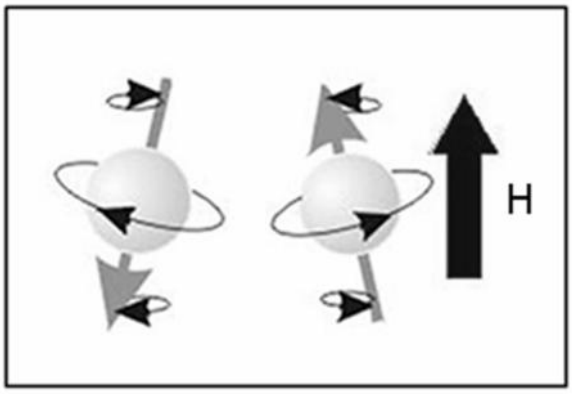


Figura 2.9 – Possibilidades de orientação do spin na presença de um campo magnético externo (TITANIO, Um metal polivalente, 2007).

Dependendo do tipo de átomo do material, o spin se orienta no mesmo sentido ou em sentido oposto ao campo magnético.

Costuma-se denominar “spin para cima” aquele que se orienta no mesmo sentido do campo magnético e “spin para baixo” o que se orienta em sentido contrário.

Para ilustrar este fenômeno, esses são os dois estados associados com os bits 0 e 1.

A maior deformação observada em elementos terras-raras é conseqüência de uma forte dependência da deformação em relação à anisotropia magnética. A rede cristalina se deforma significativamente para minimizar a energia de anisotropia do material, o que se traduz em uma mensurável magnetoestricção (DAPINO, 1999).

2.4- MEDIDAS DE MAGNETOESTRICÇÃO

A medida de magnetoestricção pode ser feita por vários métodos, todos eles possuem vantagens e desvantagens. É possível dividir os métodos em *diretos* e *indiretos*.

Os métodos diretos ainda podem ser divididos em *microscópicos* e *macroscópicos*.

A seguir são listados alguns métodos e as suas correspondentes resoluções em magnetoestricção:

A. Microscópico

- Difração de raios X: $\pm 10 \times 10^{-6}$
- Difração de nêutrons: $\pm 10 \times 10^{-6}$
- Interferometria: $\pm 0{,}01 \times 10^{-6}$

B. Macroscópico

- Dilatometria de capacitância: $\pm 0{,}001 \times 10^{-6}$
- Transdutor de ponta de tunelamento: $\pm 0{,}001 \times 10^{-6}$
- Extensometria: $\pm 0{,}1 \times 10^{-6}$

Métodos microscópicos tais como a *difração de raios X* e a *difração de nêutrons*, permitem determinar as posições atômicas na rede cristalina dos materiais. Quando estes equipamentos podem ser modificados para ensaios com campos magnéticos, eles podem ser usados para a obtenção da magnetoestricção. Uma vantagem é a obtenção dos valores de magnetoestricção de amostras em pó. Entretanto, as medidas usando estas técnicas freqüentemente requerem um rearranjo das configurações físicas do equipamento, o que torna a preparação para a medida muito dispendiosa (BARCZA, 2006).

A *dilatometria de capacitância* é um dos métodos mais sensíveis para a medição de pequenas mudanças no comprimento de sólidos (ROTTER et al., 1998) e foi utilizado para medir as magnetoestricções das ligas mais ricas em ferro com quantidades entre 1,61 e 6% de Ti produzidas neste trabalho. Teoricamente, por esta técnica é possível detectar mudanças em $\Delta L/L$ da ordem de $0{,}001 \times 10^{-6}$.

O princípio desta técnica é a variação da capacitância entre placas de um capacitor, que pode ser relacionada com uma mudança de comprimento da amostra situada entre as placas.

Outro método macroscópico para medir magnetoestricção e que também foi utilizado neste trabalho, é a utilização de *extensômetros* (“straingauges”). Estes sensores detectam a mudança de comprimento através da mudança da resistência elétrica de um material de referência.

Para isso, o extensômetro é adequadamente colado sobre a superfície do material a ser medido de modo que ele exerça uma deformação igual a da superfície na qual ele está fixado. Um problema desta técnica é que a superfície da amostra em contato com o sensor deve ser

uma superfície muito plana. Além disso, esta superfície precisa ter alguns milímetros de comprimento para permitir a colagem do sensor, portanto não é adequada para amostras muito pequenase de formato irregular, onde por sua vez o dilatâmetro é mais adequado.

2.5 MATERIAIS MAGNETOESTRICTIVOS

Materiais magnetoestrictivos são amplamente usados em vários sensores e atuadores. Os primeiros materiais magnetoestrictivos com aplicações em Engenharia foram o níquel e suas ligas, com valores de magnetoestricção de saturação de cerca de 30 x 10^{-6}. Valores elevados de magnetoestricção são usualmente obtidos em compostos intermetálicos, tal como as ligas Terfenol-D, com composição $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$. Estas ligas possuem temperatura de Curie relativamente alta e magnetoestricção da ordem de 2000 x 10^{-6}em temperatura ambiente.

As desvantagens das ligas Terfenol são o elevado custo do Tb e do Dy, a fragilidade e os elevados campos magnéticos requeridos para a saturação (ZHANG, 2006). Na Tabela 2.3 são apresentados dados de magnetoestricção de diversos materiais magnetoestrictivos.

Tabela 2.3 – Magnetoestricção de alguns materiais em temperatura ambiente, (DAVID, 2005).

Material	**a_s (x10^{-6})**	**Material**	**a_s (x10^{-6})**
Ferro	-7	Alfer (Fe-13%Al)	+30
Fe-3,2%Si	+9	Magnetita (Fe_3O_4)	+40
Níquel	-33	Ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$)	-110
Cobalto	-62	Ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$)	-33
Ni-4%Co	-31	Terfenol ($TbFe_2$)	+1753
45 Permalloy (Fe-45%Ni)	+27	$SmFe_2$	-1560
Permalloy (Fe-82%Ni)	0	Terfenol-D ($Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$)	+2000
Permendur (Co-49%Fe-2%V)	+70	$Fe_{66}Co_{18}B_{15}Si$ (amorfo)	+35
FeGa (Galfenol)	400	$Co_{72}Fe_3B_6Al_{13}$ (amorfo)	0

2.5.1 Ligas Fe-Ga (GALFENOL)

Um material magnetoestrictivo promissor é a liga Fe-Ga. A elevada magnetoestricção das ligas Fe-Ga foi descoberta por Clark et al. (2000) que se inspirou em estudo publicado por Hall (1960), onde foi mostrado, que a adição de elementos não magnéticos tais como Ti, V, Cr e Al ao Fe, alterava significativamente a sua anisotropia e melhorava a magnetoestricção.

As ligas Fe-Ga, também conhecidas como Galfenol, não apresentam magnetoestricções tão altas quanto às das ligas Terfenol-D, mas outras propriedades tais como a facilidade de fabricação, boa resistência mecânica, boa ductilidade e baixo custo associado, fizeram dela um material magnetoestrictivo atraente.

A magnetoestricção das ligas Fe-Ga pode atingir valores da ordem de 400 x 10^{-6} em monocristais e de até 275 x 10^{-6} em policristais altamente texturizados (CLARK et al., 2007). Entretanto, a magnetoestricção desta liga é fortemente dependente da composição e do processamento termomecânico.

Para ilustrar este efeito, a Figura 2.10 apresenta os resultados obtidos por Bormio-Nunes et al. (2005) em amostras Fe-Gapolicristalinas com grãos orientados na direção do gradiente térmico (GT) durante a solidificação, magnetizadas em duas direções distintas:

1- Na direção da orientação do gradiente térmico (GT)

2- Na direção perpendicular do gradiente térmico (GT).

Observa-se na Figura 2.9 que a magnetoestricção longitudinal medida na direção de solidificação da amostra é quatro vezes maior do que na direção perpendicular à solidificação na amostra com composição $Fe_{80}Ga_{20}$ e doze vezes maior no caso da liga $Fe_{80}Ga_{20}$ (BORMIO-NUNES, 2005).

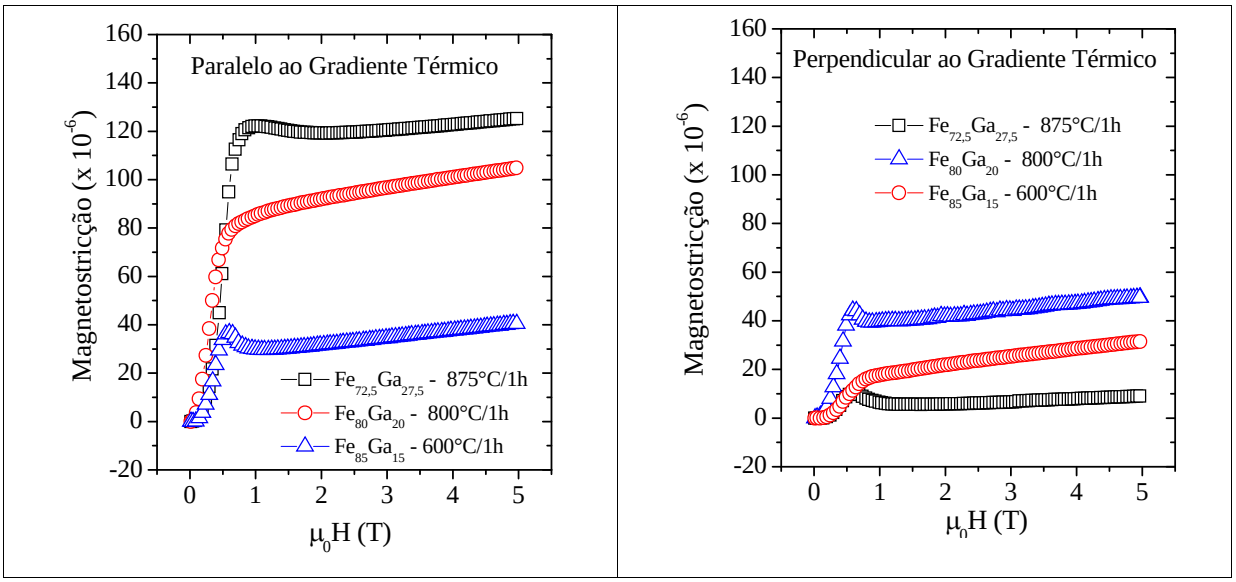


Figura 2.10 – Magnetoestricção longitudinal de ligas Fe-Ga em 150 K, adaptado de Bormio-Nunes et al (2005).

2.5.2 Efeito dos Elementos Não-Magnéticos no Fe

A origem do aumento da magnetoestricção pela adição de elementos não magnéticos proposta por Guruswamyet al. (2000, 2004) sugere que uma das possíveis causas do significativo aumento ou redução volumétrica gerada pela variação do valor da magnetoestricção, seria através da variação no espaçamento entre os átomos de ferro. Entretanto, como os raios atômicos do Al, Be e Fe são de 0,16 nm, 0,12 nm e 0,14 nm (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1998), respectivamente, soluções sólidas de Al e Be causariam dilatações da rede de magnitudes similares, porém em sinais opostos. No entanto, a magnetoestricção é positiva em ambos os casos. Portanto, somente o espaçamento atômico não explicaria a magnetoestricção destas ligas.

É sugerido então que a configuração do estado eletrônico fundamental também poderia estar atuando no sentido de mudar o acoplamento spin-órbita dos átomos de Fe aumentando o valor da magnetoestricção que também depende fortemente da quantidade de elementos não magnéticos adicionados e da microestrutura formada. De fato, recentemente um cálculo de primeiros princípios mostrou que o aumento da magnetoestricção em ligas Fe-Ga tem origem eletrônica, devido à presença de pares de Ga na rede.

A presença destes pares causa um aumento na hibridização da banda de condução, gerando um aumento na magnetoestricção devido ao aumento da interação spin-órbita (PADUANI, BORMIO-NUNES, 2011).

2.5.3 Diagrama de fases do sistema Fe-Ti na região rica em Ferro

O diagrama de fases do sistemaFe-Ti é mostrado na Figura 2.11. A máxima solubilidade do titânio no ferro é de 2,5% a 800 °C é de 7,0% a 1200 °C (MASSALSKI, T.B. 1996). Nesta faixa de composição a fase A2 (Fe-α) está presente, a mesma que produz as altas magnetoestricções nas ligas Fe-Ga (KUMAGAI, A. 2004).

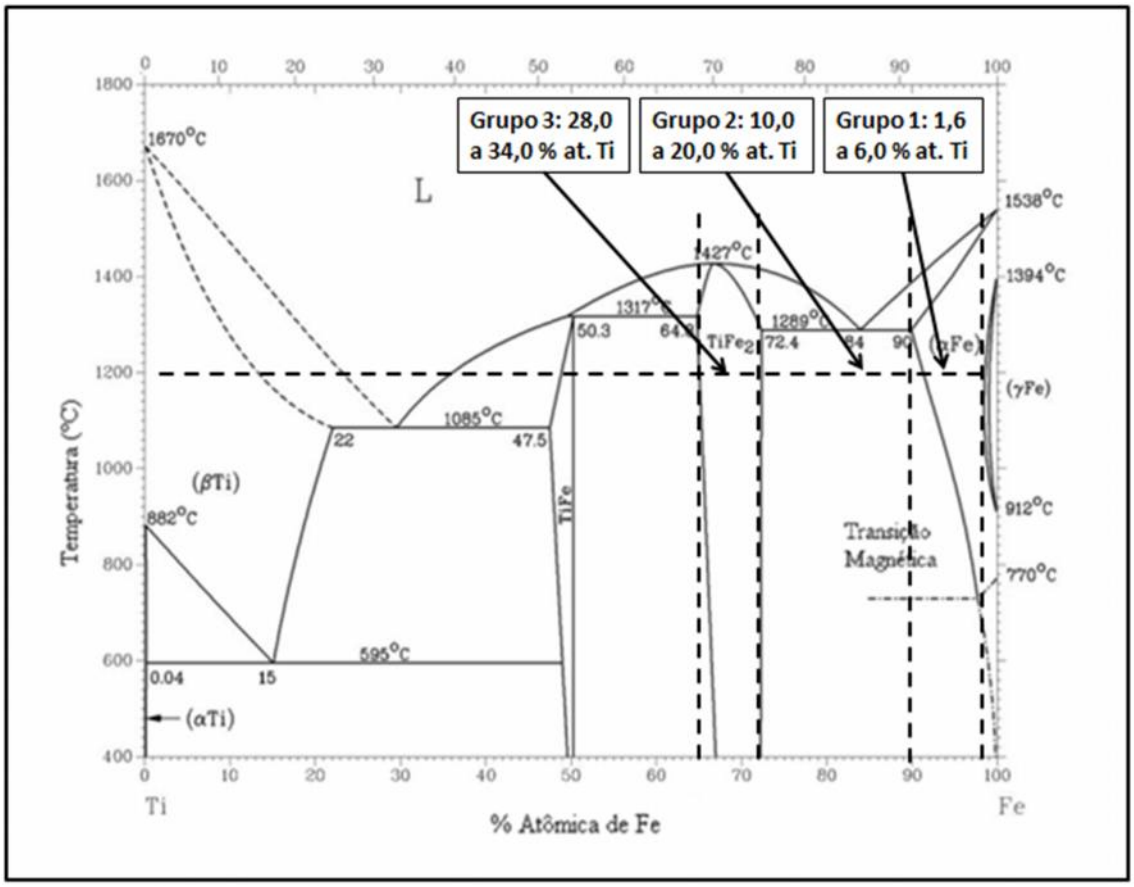


Figura 2.11- Diagrama de fases do sistema Fe-Ti, adaptado de (MASSALSKI, T.B. 1990).

Em ligas mais ricas em ferro com quantidades entre 1,61 e 6,0% de Ti, é possível analisar somente a magnetoestricção da fase α-Fe. Já nas ligas mais ricas em Ti, com quantidades entre 10,0 e 28,0 % de Ti analisaremos a magnetoestricção em todo o campo bifásico α-Fe + Fe_2Ti e para 28,0 < % de Ti. < 34,0 analisaremos a magnetoestricção da fase Fe_2Ti.

A fase $TiFe_2$ ou Fe_2Ti (estrutura C14) existe para um intervalo de 27,8 < %Ti < 35,0 a 1200 °C e apresenta dois tipos ordenamento magnético: ferromagnético (FM), para amostras da fase Laves mais ricas em Fe com T_C ~ 147 °C e antiferromagnética (AFM) para a fase mais rica em Ti com T_N variando entre -25 °C e 5 °C. A fase (Feα,Ti)é ferromagnética com temperatura de Curie de 770°C e existe para um intervalo de 0 < %Ti < 10 a 1289 °C.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais empregados para a obtenção e caracterização das ligas Fe-Ti. Foram produzidas amostras policristalinas das ligas binárias divididos em 3 grupos.

No grupo 1 estão presentes as ligas mais ricas em ferro com quantidades entre 1,61% a 6,0% de Ti, referente ao campo monofásico (Fe-α).

No grupo 2 estão presentes as ligas intermediárias, com quantidade entre 10,0% e 20,0% de Ti, referentes ao campo bifásico Fe-α + Fe_2Ti.

Já no grupo 3 estão presentes as ligas mais ricas em titânio de 28,0% a 34,0% de Ti, referentes ao campo monofásico da fase Laves Fe_2Ti, que também contém a liga estequiométrica com 33,3% de Ti.

Na Tabela 3.1 está listada a composição nominal das ligas produzidas no presente trabalho, separadas nos três grupos anteriormente descritos.

Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma que abrange todas as etapas de preparação e caracterização das ligas produzidas neste trabalho.

Tabela 3.1 – Composição nominal das ligas Fe-Ti

Grupos	**Liga**	**Fe (%)**	**Ti (%)**
Grupo 1	Fe-1,61% Ti	99,39	1,61
	Fe-2,43% Ti	97,57	2,43
	Fe-6,00% Ti	94,00	6,00
Grupo 2	Fe-10,0% Ti	90,00	10,00
	Fe-12,5% Ti	87,50	12,50
	Fe-14,5% Ti	85,50	14,50
	Fe-16,0% Ti	84,00	16,00
	Fe-20,0% Ti	80,00	20,00
Grupo 3	Fe-28,0% Ti	72,00	28,00
	Fe-33,3% Ti	66,7	33,30
	Fe-34,0% Ti	66,00	34,00

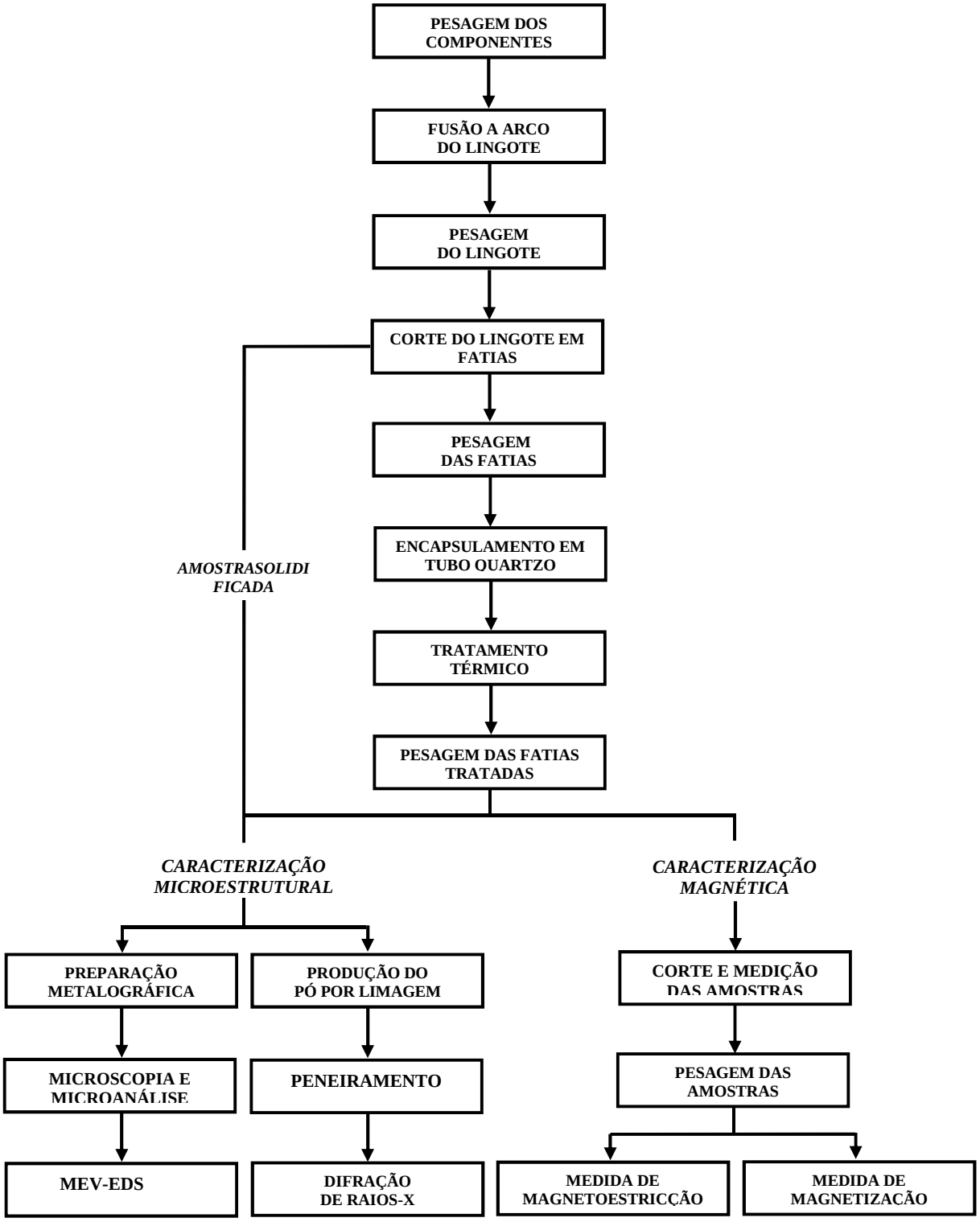


Figura 3.1 – Fluxograma de produção e caracterização das ligas.

3.1 Produções das ligas

Para a produção das ligas de FeTi foi utilizado ferro eletrolítico com 99,97% de pureza e titânio de alta pureza em aparas, com pureza mínima de 99,99%.

Os metais foram submetidos à decapagem antes da fusão para minimizar a contaminação com óxidos. A decapagem do ferro foi feita pela imersão deste em solução com 10% de ácido nítrico e 90% de etanol (nital 10%), lavagem com água corrente e banho com acetona em ultra-som. As proporções dos metais para a produção de lingotes de 8 g das ligas desejadas foram calculadas considerando os metais com 100% de pureza pela equação 3.1:

$$m_{Ti} = \frac{8\,x\,M_{Fe}}{x\,M_{Ti} + (100 - x)\,M_{Fe}} \qquad (3.1)$$

onde x é o percentual atômico de Ti da liga $Fe_{100-x}Ti_{x,}$ M_{Ti} é a massa molar em g/mol do Ti, M_{Fe} é a massa molar em g/mol do Fe, ambos apresentados na Tabela 2.2. A massa nominal de Fe é obtida pela diferença: $m_{Fe} = 8 - m_{Ti}$.

Os metais foram pesados nas proporções desejadas calculadas com a utilizando a equação 3.1 com uma balança digital com precisão de 0,0001g.

Na Tabela 3.2 são apresentados os valores das massas obtidas após a pesagem dos metais para a produção dos lingotes.

Os lingotes de Fe-Ti foram produzidos em forno a arco voltaico, com eletrodo não consumível de tungstênio, sobre um cadinho de cobre refrigerado a água e sob atmosfera inerte de argônio (20 kPa) que se encontra no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP.

Para proporcionar a obtenção de alta homogeneidade das amostras, foram aplicadas três fusões em cada lingote. Entre as refusões, o lingote foi girado de modo a garantir que a superfície que estava em contato com o cadinho na fusão anterior também se submetesse à total fusão.

Tabela 3.2 – Massas do Fe e Ti usados para a produção dos lingotes de Fe-Ti

Grupos	**Liga**	**Fe (g)**	**Ti (g)**	**Total (g)**
Grupo 1	Fe-1,61% Ti	7,8901	0,1095	7,9996
	Fe-2,43% Ti	7,8329	0,1674	8,0003
	Fe-6,00% Ti	7,5849	0,4151	8,0000
Grupo 2	Fe-10,0% Ti	7,3044	0,6954	7,9998
	Fe-12,5% Ti	7,1271	0,8733	8,0004
	Fe-14,5% Ti	6,9848	1,0151	7,9999
	Fe-16,0% Ti	6,8768	1,1235	8,0003
	Fe-20,0% Ti	6,5873	1,4122	7,9995
Grupo 3	Fe-28,0% Ti	5,8500	2,1496	7,9996
	Fe-33,3% Ti	6,5873	1,4122	7,9995
	Fe-34,0% Ti	5,9994	2,0005	7,9999

Na Tabela 3.3 são mostrados os valores das correntes elétricas aplicadas para promover a fusão dos lingotes. Observa-se um pequena variação em função do ponto de fusão da liga, ou seja quanto maior o ponto de fusão, maior a corrente aplicada. Os pontos de fusão foram obtidos pelo diagrama de fases (MASSALSKI, T.B., 1996), mostrado na Figura 2.11 do diagrama de fases binário de Fe-Ti. Ligas mais ricas em Fe e com composições próximas do ponto peritético possuem as maiores temperaturas de fusão.

Tabela 3.3 – Ponto de fusão das ligas e corrente aplicada para fusão.

Grupos	Liga	Ponto de Fusão (°C)	Corrente (A)
Grupo 1	Fe-1,61% Ti	~1513	~170
	Fe-2,43% Ti	~1490	~160
	Fe-6,00% Ti	~1444	~150
Grupo 2	Fe-10,0% Ti	~1390	~ 140
	Fe-12,5% Ti	~1347	~130
	Fe-14,5% Ti	~1310	~ 120
	Fe-16,0% Ti	~1289	~ 110
	Fe-20,0% Ti	~1346	~130
Grupo 3	Fe-28,0% Ti	~1418	~150
	Fe-33,3% Ti	~1427	~150
	Fe-34,0% Ti	~1424	~150

Após a fusão, os lingotes foram pesados para se determinar a perda de massa durante o processo, que é um parâmetro importante, pois permite explicar um eventual desvio da composição obtida em relação à composição inicial/nominal de cada liga.

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Para a realização dos tratamentos térmicos, as amostras foram cortadas, independentemente, na máquina Isomet 1000, fixadas em um suporte lateral ao disco de corte de diamante, ajustado para operar em rotação de 300 RPM e com lubrificação constante de uma solução aquosa. O equipamento utilizado para corte das amostras e os fornos resistivos programáveis da marca Lindberg/Blue usados para realizar os tratamentos térmicos, se

encontram fisicamente no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo - EEL-USP.

Cada conjunto de fatias correspondente a um tipo de amostra contendo entre 1,61% Ti a 34% de Ti, posteriormente foram encapsuladas em um tubo de quartzo com atmosfera de argônio, conforme exemplificado na Figura 3.2.

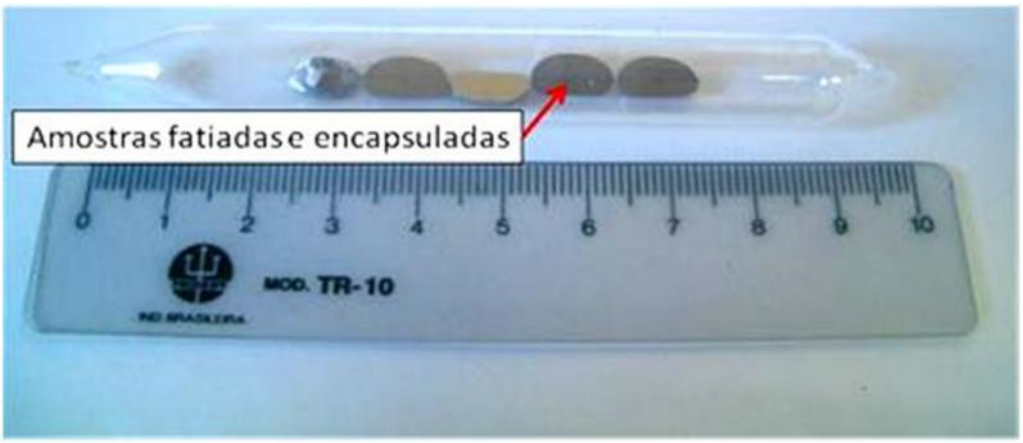


Figura 3.2 – Exemplo das fatias encapsuladas em tubo de quartzo (DOS SANTOS, C.T. 2008)

A nomenclatura adotada para as amostras produzidas neste trabalhofoi denominada de Fe-10,0% de Ti como, por exemplo, para a amostra com 90,0% de Fe e 10,0% de Ti,e assim por diante.

O único tratamento térmico realizado para todas as ligas produzidas foi em uma temperatura de 1200°C durante 60 horas. A temperatura de tratamento foi definida com base no diagrama de fases, tomando-se como referência o campo de estabilidade das fases que se desejava obter, ou seja, as fases (Feα,Ti) e Fe_2Ti. Os tempos foram definidos com objetivo de permitir a completa formação das fases previstas pelo diagrama e promover a homogeneização da composição destas fases. O resfriamento rápido foi realizado com o objetivo de reter, em temperatura ambiente, as fases formadas nas temperaturas de tratamento.

Neste trabalho foi adotada a escala Celsius para temperaturas acima de 27 °C (300 K), já para as temperaturas inferiores foi utilizada a escala Kelvin.

3.3 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Todas as amostras de cada liga tratada termicamente foram submetidas à preparação metalográfica para posterior caracterização microestrutural.

Primeiramente as amostras foram embutidas a quente (~ 150ºC) utilizando uma embutidora Termopress2 da Struers, em resina fenólica (baquelite) Multifast Brown da Struers. A carga de embutimento usada foi de 15 kN e o tempo de cura de 7 minutos.

O lixamento foi feito em lixadeira rotativa na velocidade de 300 RPM, seguindo a sequência de lixas d'água de carbeto de silício de malhas 220, 400, 600, 1000 e 2400. A amostra foi girada em 90º a cada troca de lixa para alinhamento do desbaste abrasivo.

O polimento foi realizado em politriz rotativa nas velocidades de 300 e 600 RPM, com pano de polimento especial. Este polimento foi feito com adição de OP-S e água destilada como lubrificante. Ambas as operações, ou seja, tanto o lixamento quanto o polimento foram efetuadas com o auxílio de uma politrizArotec. O ataque químico para a revelação da microestrutura das amostras Fe-Ti foi feito nas amostras de 10 a 34% de Ti, com solução de 3% de ácido nítrico e 97% de etanol (nital 3%), passando-se um algodão umedecido em nital sobre a amostra, durante 8 segundos (PETZOW, 1978).

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.4.1 Microscopia Óptica

As ligas foram analisadas no microscópio óptico (MO) Leica, modelo DM IRM. As imagens da microestrutura foram obtidas através de um microcomputador acoplado ao microscópio óptico, utilizando o software LeicaQWin 2.3 Standart. Foram obtidas imagens com ampliações de 50, 100 e 200 vezes, com resolução de 640 x 478 pixels, no formato "jpg". Estas imagens auxiliaram no acompanhamento da qualidade de preparação metalográfica para posterior análise via microscopia eletrônica de varredura.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

3.4.2.1 Obtenção das Imagens

As amostras tratadas termicamente foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca JEOL, com filamento de tungstênio no laboratório metalográfico da empresa GERDAU S/A, localizada em Pindamonhangaba-SP. As imagens foram obtidas no modo de elétrons retro espalhados (ERE), com uma tensão de aceleração de 20 kV e corrente de cerca de 3 mA no filamento.

Nas análises, as amostras embutidas em baquelite foram aterradas com tinta prata e cobertas com fita dupla-face de grafite. Foram obtidas micrografias de regiões bem espaçadas na seção transversal do lingote, cada região com ampliações de 300, 1000, 1500 e 3000 vezes.

As imagens foram salvas no formato “jpeg”, com resolução de 1280 x 960 pixels.

3.4.2.2 Microanálise Composicional por EDS

A concentração dos elementos nas ligas foi determinada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando o espectrômetro Link ISIS 300 da Oxford Instruments acoplado ao MEV. Esta técnica permite obter resultados bastante precisos através da quantificação da energia dos raios X característicos dos elementos da amostra. Foram feitas medidas no mesmo microscópio, em regiões espaçadas e em áreas de diferentes contrastes de cor cinza para determinar se realmente estas diferenças de coloração correspondem às fases diferentes presentes ou se são diferenças de orientação entre os grãos.

Cada análise foi feita representando a matriz e as fases presentes, confirmadas posteriormente com a análise de uma área dentro da mesma região, obtendo assim a e composição global da fase e com isso garantindo uma maior representatividade dos resultados. Todas as análises de composição (EDS) foram realizadas com ampliação de 1000 vezes no MEV.

Como estas ligas possuem mais de uma fase, a análise pontual permite avaliar a composição de apenas uma fase e a análise de uma área gera uma boa aproximação da composição global da liga.

É importante salientar que o diâmetro médio do feixe de elétrons é de cerca de 5μm, e que a ampliação não altera muito este valor.

Portanto, as ampliações são descritas aqui somente para garantir que as regiões foram bem selecionadas. Em todas as amostras, as análises foram feitas com uma distância de trabalho (WD) de 10 mm e tensão de 20 kV.

3.4.2.3 Análise Digital de Imagens

Utilizando-se o programa computacional de domínio público ImageJ versão 1.38x, foi medida a fração de área da fase (α-Fe, Ti) das ligas Fe-Ti. Para isso, foram utilizadas várias micrografias por amostra, todas obtidas no MEV com ampliações de 300 e 1000 vezes de cada região analisada.

3.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

3.4.3.1 Obtenção dos Difratogramas

Para a verificação de que as fases presentes estão de acordo com o esperado, ou seja, com o diagrama de fases de equilíbrio, utilizou-se a técnica de difração de raios X, aplicada às amostras na forma de pó.

O pó para a análise foi produzido por limagem da amostra, o que foi feito com o uso de lima de granulometria fina de ferro. Este procedimento foi adotado após algumas tentativas sem sucesso de se produzir o pó por moagem, devido à alta ductilidade das ligas.

Após a limagem, o pó foi passado em uma peneira de malha 230 "mesh" (63 μm). Isto foi feito em todas as amostras para diminuir a dispersão de tamanho das partículas do pó e assim evitar o alargamento dos picos nos padrões de DRX.

Foi utilizado um difratômetroShimadzu modelo XRD-6000: com comprimento da radiação Cu-Kα, λ = 0,15418 nm; cristal monocromador de grafite (2 d = 0,6708 nm) e o conjunto de fendas de 0,05°-0,05°- 0,15 mm.

A varredura do ângulo de difração 2θ foi de 10° a 90°, com o pó das amostras pulverizado sobre um porta amostras de vidro impregnado com vaselina. Todas as amostras foram analisadas em temperatura ambiente, com os difratômetros operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA no tubo de raios X. A varredura foi realizada com passo de 0,05° e tempo de contagem de 3 segundos por ponto.

3.4.3.2 Identificação das Fases

A identificação das fases presentes foi realizada pela comparação dos difratogramas das amostras analisadas com os difratogramas simulados no programa PowderCell versão 2.4 (KRAUS; NOLZE, 1996) usando os dados publicados por Villars e Calvert (1996).

3.5 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

3.5.1 Características das Amostras

As amostras para as medidas de magnetoestricção e magnetização foram feitas em uma das fatias (Figura 3.4) de cada lingote.

3.5.2 Medidas de Magnetização e Magnetoestricção

As medidas de magnetização em função do campo aplicado foram realizadas no laboratório do Instituto de Física do Estado Sólido, na Universidade Técnica de Viena – Áustria para as amostras com quantidades entre 10,0% de Ti e 34% O magnetômetro utilizado foi produzido pelos próprios pesquisadores do laboratório, mostrado na Figura 3.5, cujo método consiste na aplicação de um campo pulsado, que pode exibir um campo magnético máximo de 5T e uma duração de pulso de 50 ms. Para realizar as medidas, foi acoplado a cada amostra um extensômetro, colado em uma das faces paralelas conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.5.

As amostras foram posteriormente coladas com cola instantânea no centro da superfície superior de um cilindro de borracha, o qual foi acoplado no interior do tubo do suporte que é fixado à haste que posiciona a amostra no centro das bobinas do equipamento.

As amostras foram utilizadas para medir tanto os dados de magnetoestricções longitudinais quanto as transversais, denominadas de λ_L e λ_T.

As medidas foram realizadas por um método de calibração de tensão utilizando uma ponte com corrente Alternada (50 kHz; Tipo HBM KWS 85A1), com precisão de $1{,}0 \times 10^{-6}$, usando o mesmo magnetômetro de campo pulsado. As medidas foram feitas na temperatura de 300 K, com campos magnéticos aplicados de 0 a 2,5 T.

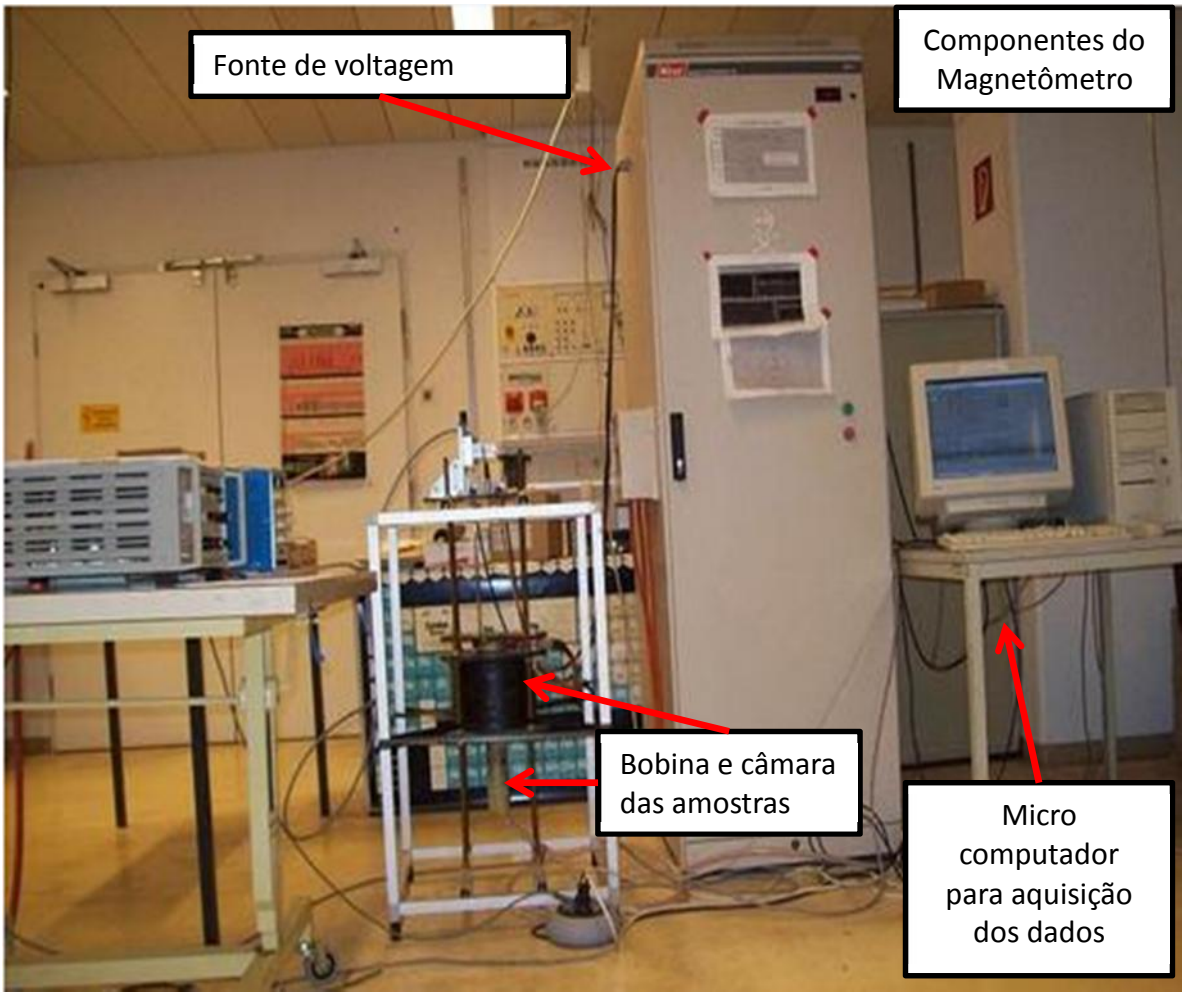


Figura 3.3 – Magnetômetro utilizado para a medida de magnetização das amostras.

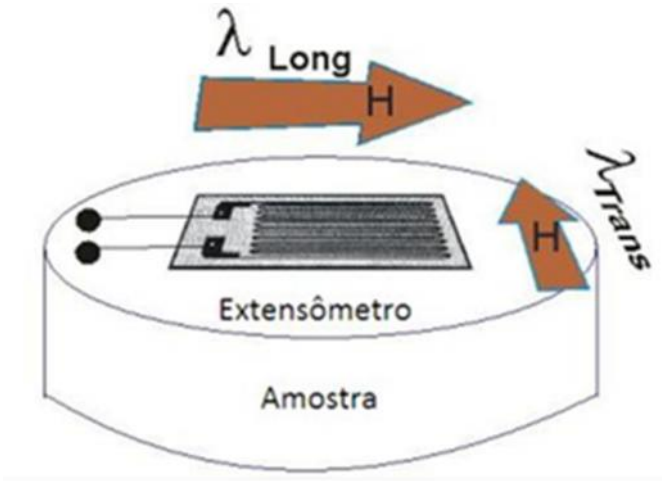


Figura 3.4 – Representação esquemática de um extensômetro acoplado em uma amostra para realização de medidas de magnetização e magnetoestricção em função do campo aplicado.

Para a realização das medidas de magnetoestricção das amostras mais ricas em ferro, com quantidades entre 1,61% e 6,0% at. de Ti, foi utilizado um dilatômetro de capacitância desenvolvido na por Rotteret al (1998). O método de capacitância é um dos métodos mais sensíveis para medir as pequenas alterações de comprimento em sólidos. O princípio básico dodilatômetro de capacitância ébaseado na mudança de capacitância entre duas placas capacitivasassociadasa umamudança de comprimento da amostra.A amostra utilizada neste método pode possuirformas irregulares nas faces exceto na superfície da base quenecessariamente deverá ser plana para dar uma posição estável para aamostra.A placa inclinadaéconstruída com uma área muito maior do que seu volume o que proporciona uma boa sensibilidade de conexão com as dimensões muito pequenas do sensor(diâmetro: 20 mm, altura: 14 mm). A montagem da amostra nestas placas é relativamente fácil porque as placas não necessitam ser perfeitamente paralelas. A disposição esquemática do dilatômetro de capacitância é apresentada na Fig. 3.5. A parte inferior é constituída por um suporte de prata (Ag) quepossuium anel como placa capacitiva além de um suporte para posicionamento da amostra. A parte superior consiste também em um suporte de prata porém com um disco como placa capacitora. Esta placa é separadana parte inferior por dois parafusos, feitos de latãoeporcas para ajuste fino. Ambas as placas do capacitor, bem como o suporte da amostra são isoladas elétricamente com arruelas e chapas de safira. As agulhas de rolamentos de posição definem um ponto exato para evitar qualquer deslocamento transversal entre a parte superior e suporte inferior da placa.

Para iniciar as medidas magnetoestricção, a amostra é colocada no centro entre as placas e à medida que a amostra dilata ou contrai como resposta à aplicação de um campo ou à variação de temperatura, esta promove a separação ou aproximação entre as placas do dilatômetro alterando os valores lidos por uma ponte de capacitância. Este dilatômetro também é chamado de *dilatômetro de placa inclinada*, pois seu funcionamento é baseado no *princípio da placa inclinada*, aplicado no dilatômetro desenvolvido por Genossar e Steinitz (1990). Isto significa que à medida que a amostra deforma, ela move uma das placas que se torna cada vez mais ou menos inclinada em relação à outra. Tal como num capacitor de placas paralelas clássicas, a capacitância medida é inversamente proporcional ao deslocamento entre as placas e, neste caso, estas grandezas são relacionadas por equações matemáticas não lineares.

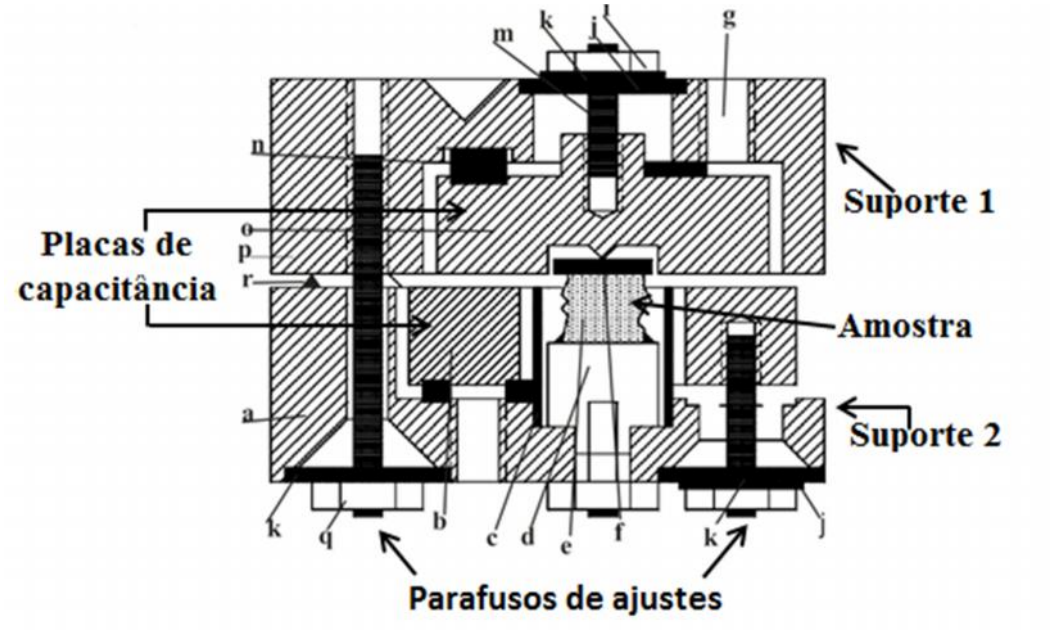


Figura 3.5 - Desenho detalhado do dilatômetro de capacitância: (a) Suporte inferior da placa de capacitância (b) Placa de capacitância inferior, (c)Blindagem elétrica da região da amostra, (d) Suporte da amostra, (e) Arruela de isolamento (f) Isolamento elétrico da amostra, (g) Furos de montagem, (i) Chapa de suporte (latão), (j) Isolamento elétrico, (k) Disco mola (Cu-Be), (m) Parafuso (latão), (n) Arruela de isolamento elétrico da placa de capacitância (safira), (o) Placa de capacitância superior, (p) Suporte superior da placa de capacitância (q) Porcas de ajuste e (r) Agulha de rolamento de posições.

Para as medidas de magnetização destas mesmas amostras, foi utilizado um magnetômetro do tipo VSM, um magnetômetro de amostra vibrante. O equipamento é da empresa Quantum Design do tipo PPMS ® EverCool-II®. É um sistema de medidas de propriedades físicas de materiais e é "cryogenfree". O campo máximo que pode ser atingido é 9 T e as temperaturas podem ser variadas entre 1,9 e 400 K.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 AMOSTRAS DAS LIGAS Fe-Ti

4.1.1 Análise das Perdas de Massa

Os valores das massas das amostras de Fe-Ti após a fusão e a respectiva perda de massa são mostrados na Tabela 4.1.

Observa-se que a perda de massa no processo de fusão não foi relevante, com uma perda máxima de apenas 0,051% Sabe-se que no processo de fusão a arco era esperado que evaporassem preferencialmente o elemento de maior pressão de vapor, ou seja, o Ti, ou no caso de pressões de vapor semelhantes, o de maior temperatura de fusão. Portanto, espera-se que as composições das amostras não tenham sofrido grandes desvios das composições nominais.

Tabela 4.1 – Perda de massa das amostras de Fe-Ti

Grupos	Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Perda de Massa (%)
Grupo 1	Fe-1,61% Ti	7,9996	7,9981	0,0015	0,019
	Fe-2,43% Ti	8,0003	7,9989	0,0014	0,018
	Fe-6,00% Ti	8,0000	7,9979	0,0021	0,026
Grupo 2	Fe-10,0% Ti	7,9998	7,9986	0,0012	0,015
	Fe-12,5% Ti	8,0004	7,9973	0,0031	0,039
	Fe-14,5% Ti	7,9999	7,9958	0,0041	0,051
	Fe-16,0% Ti	8,0003	7,9986	0,0017	0,021
	Fe-20,0% Ti	7,9995	7,9990	0,0005	0,006
Grupo 3	Fe-28,0% Ti	7,9996	7,9984	0,0012	0,015
	Fe-33,3% Ti	7,9995	7,9990	0,0005	0,006
	Fe-34,0% Ti	7,9999	7,9993	0,0006	0,008

4.1.2 Caracterização Microestrutural

4.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 4.1 a 4.11 são apresentadas as micrografias das amostras das ligas produzidas, obtidas pela observação da região do meio do lingote. Nas Figuras 4.1 a 4.3 apresentamos as micrografias das ligas mais ricas em ferro com quantidades entre 1,61e 6,0% de Ti. Já nas Figuras 4.4 a 4.8 apresentamos as micrografias das ligas com teor intermediário de Ti, 10,0 a 20,0% e nas Figuras 4.9 a 4.11, as micrografias das ligas mais ricas em Ti, com quantidades de Ti entre 28,0 e 34,0%. Para todas as ligas produzidas, a identificação das fases foi determinada com o auxílio das análises dos resultados por difratometria de Raios-X em conjunto com os resultados das microanálises por EDS.

Os pontos escuros observáveis em praticamente todas as amostras são na grande maioria dos casos, óxidos do tipo TiO_2 e foram formados a partir da reação do Ti com o oxigênio presente no ferro eletrolítico durante a fusão da liga. Em alguns casos observamos também a presença de poros devidos à perda de material durante a preparação metalográfica. Nas micrografias estão indicadas as fases formadas, os poros e os óxidos.Não foi possível verificar com nitidez os contornos de grão nestas amostras.

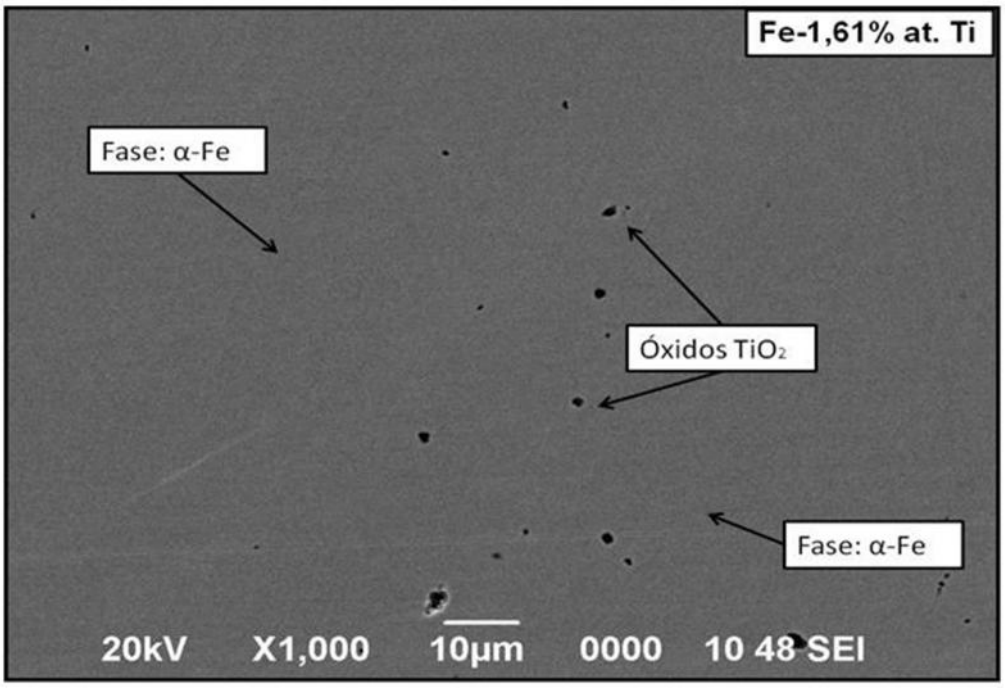


Figura 4.1 – Micrografia da amostra da liga Fe-1,61% de Ti para uma ampliação de 1000 vezes.

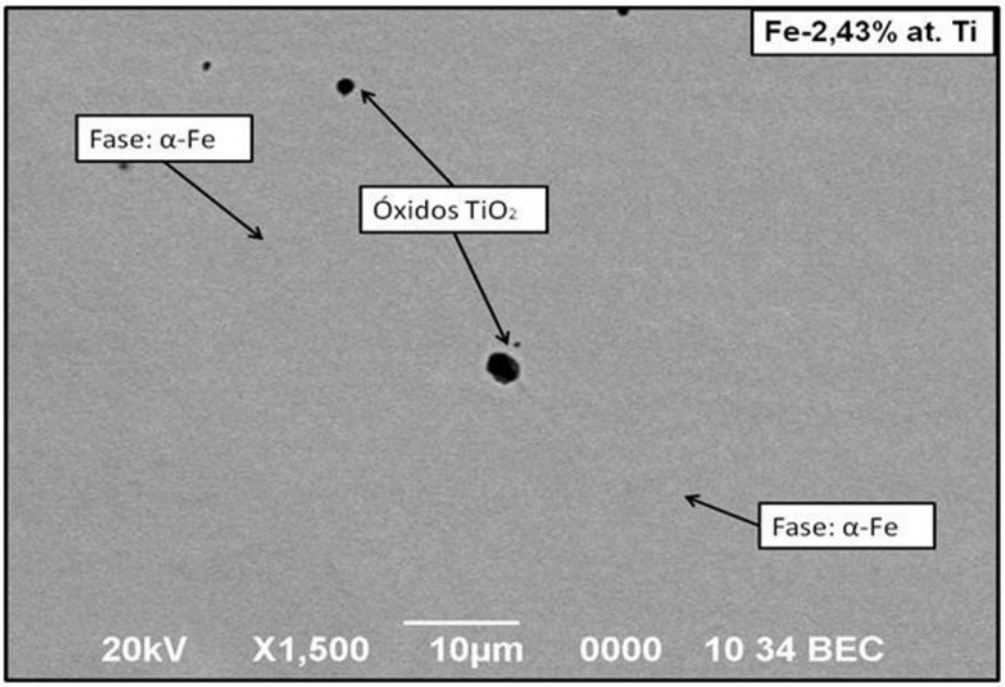


Figura 4.2 – Micrografia da amostra da liga Fe-2,43% de Ti para uma ampliação de 1500 vezes.

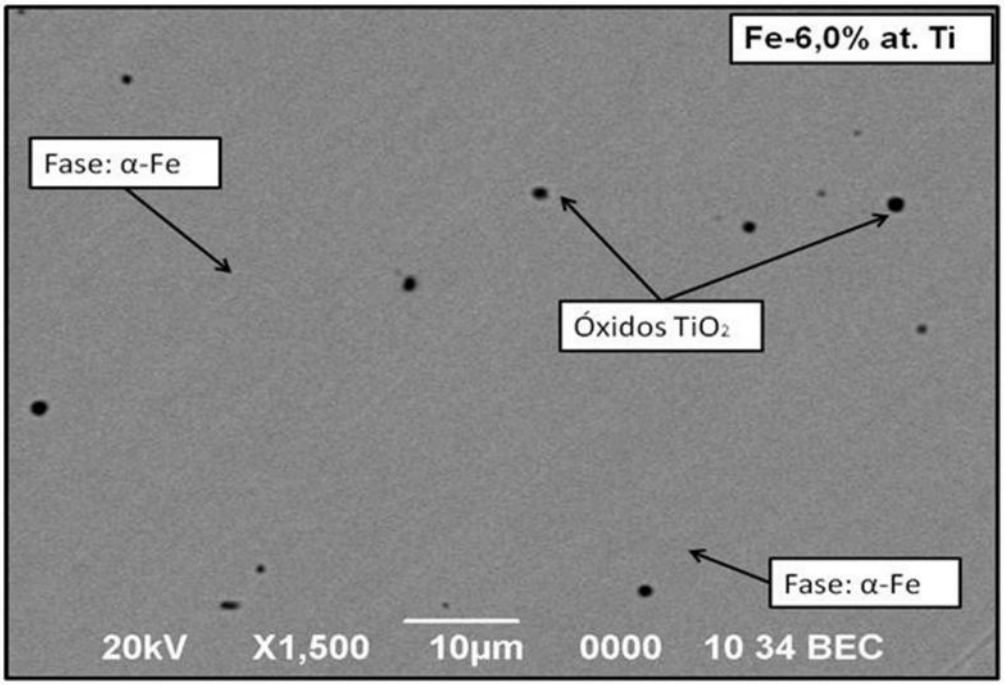


Figura 4.3 – Micrografia da amostra da liga Fe-6,0% de Ti para uma ampliação de 1500 vezes.

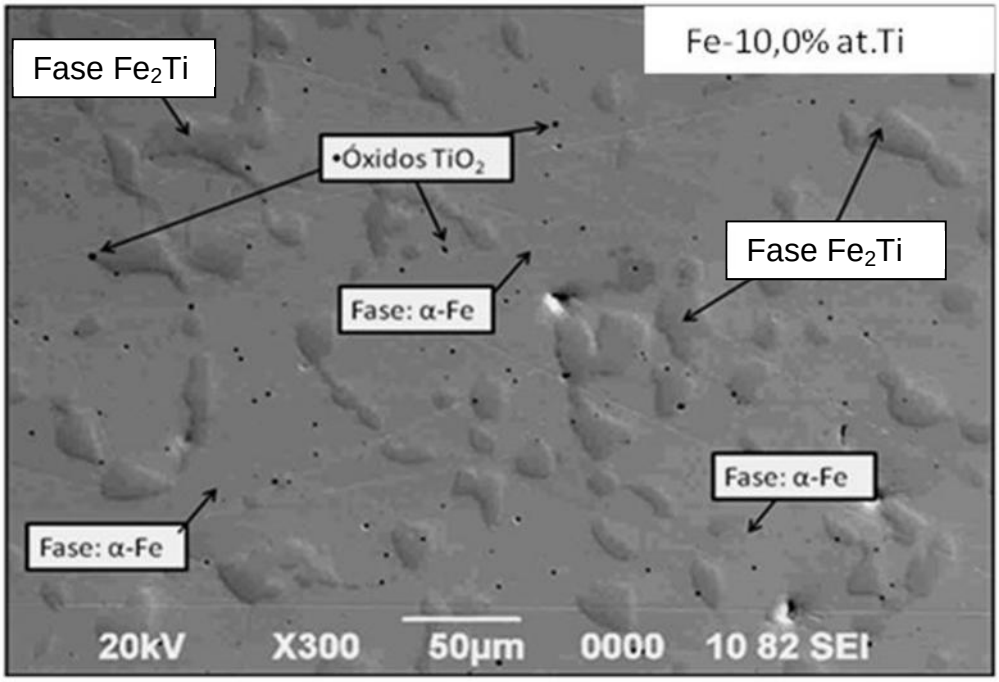


Figura 4.4 – Micrografia da amostra da liga Fe-10,0% de Ti -300para uma ampliação de 1000 vezes.

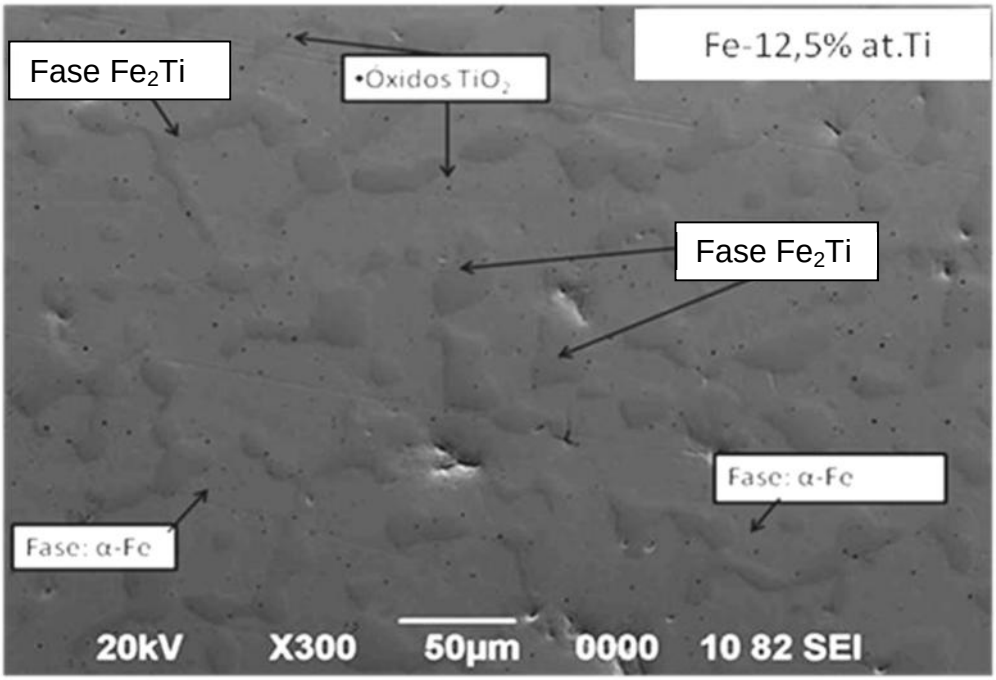


Figura 4.5 – Micrografia (elétrons secundários) da amostra da liga Fe-12,5% de Ti para uma ampliação de 300 vezes.

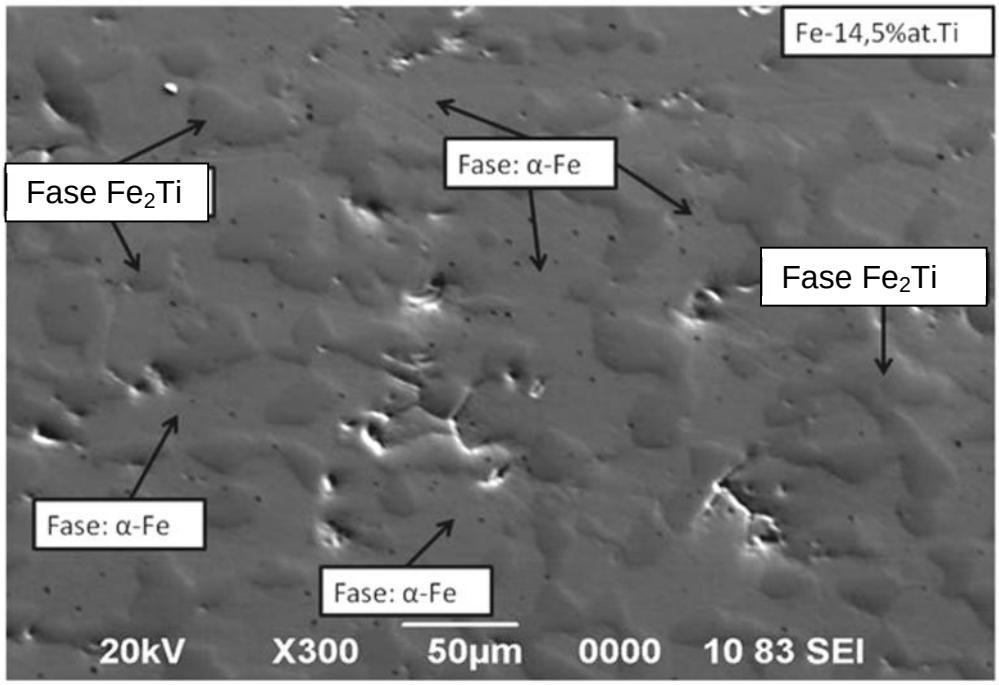


Figura 4.6 – Micrografia (elétrons secundários) da amostra da liga Fe-14,5% de Ti para uma ampliação de 300 vezes.

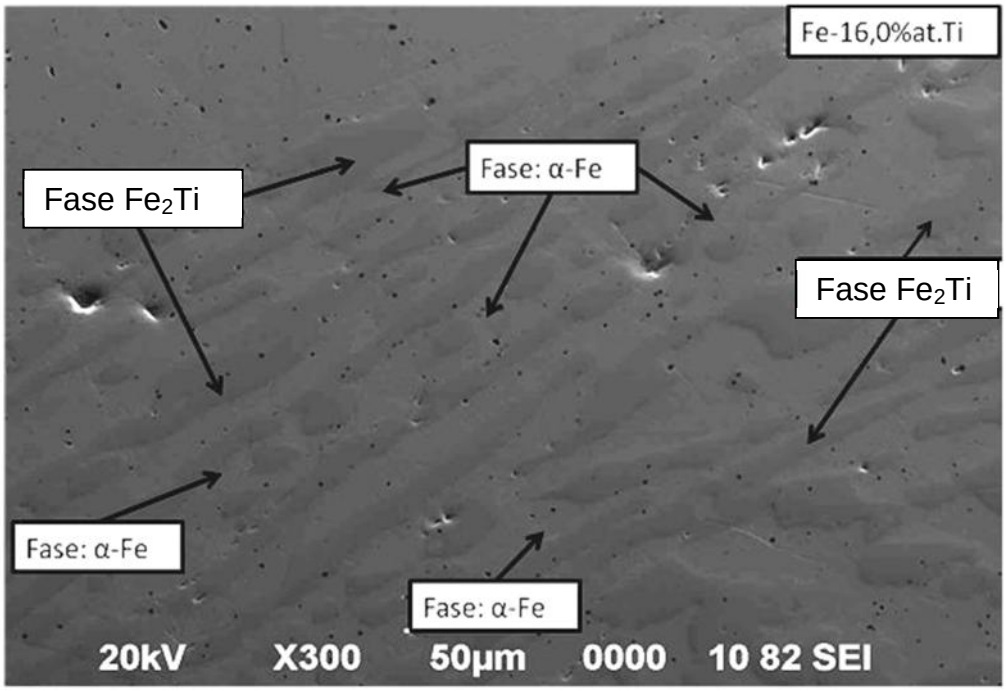


Figura 4.7 – Micrografia (elétrons secundários) da amostra da liga Fe-16,0% de Ti para uma ampliação de 300 vezes.

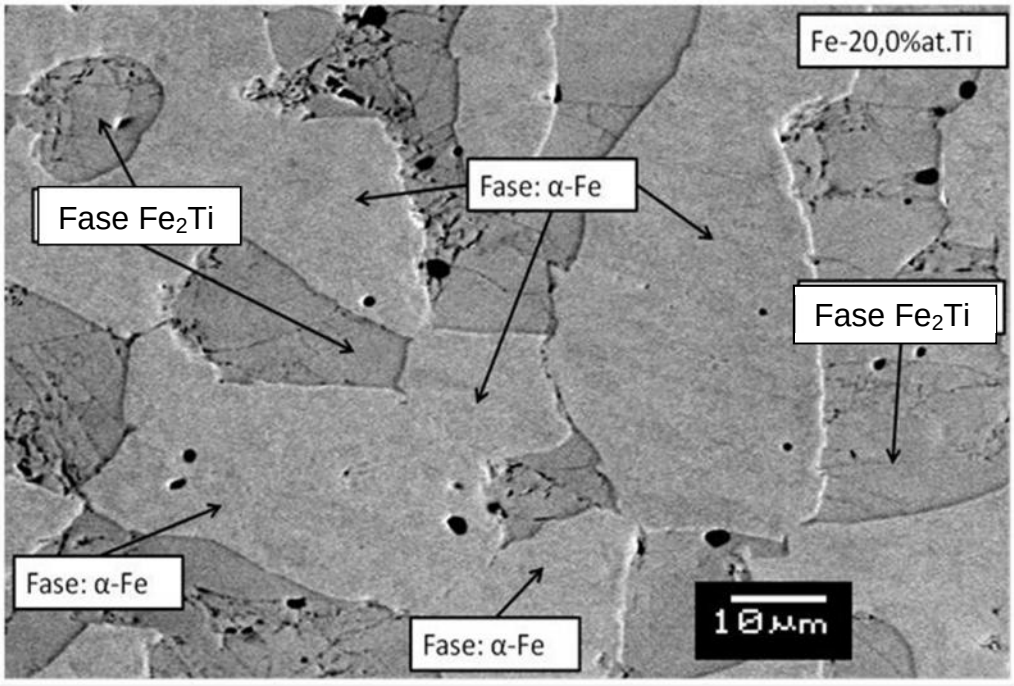


Figura 4.8 – Micrografia (elétrons secundários) da amostra da liga Fe-20,0% de Ti para uma ampliação de 1000 vezes.

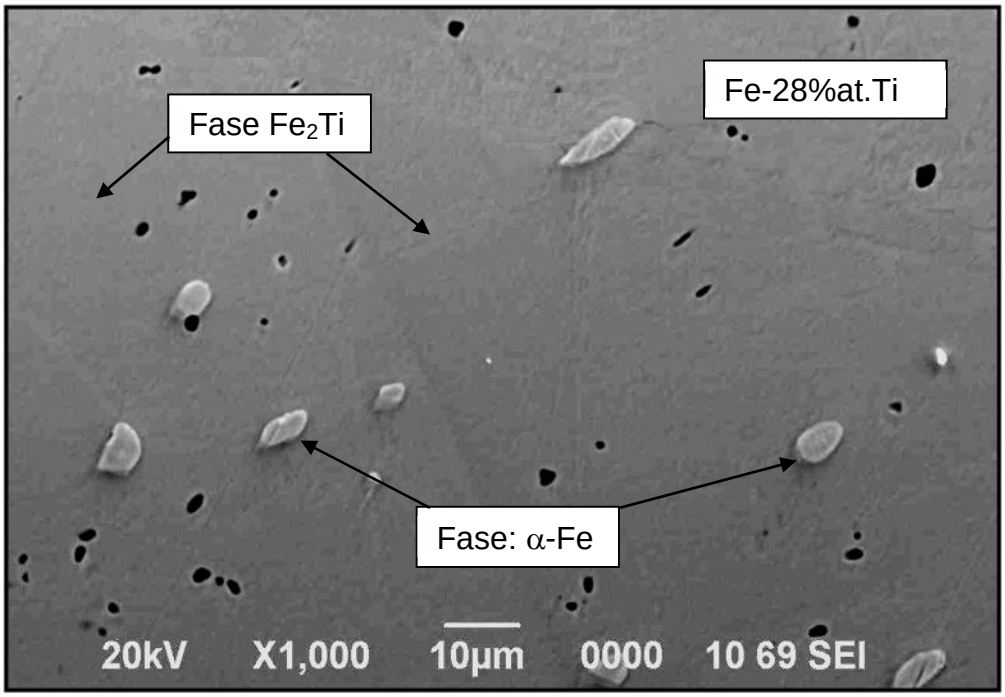


Figura 4.9 – Micrografia (elétrons secundários) da amostra da liga Fe-28,0% de Ti para uma ampliação de 1000 vezes.

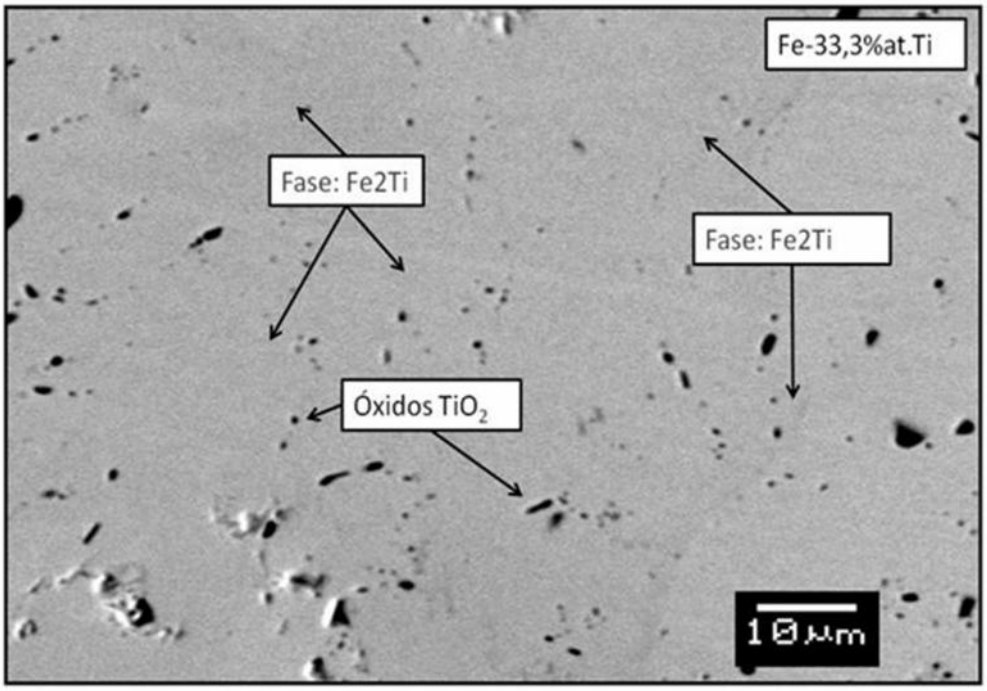


Figura 4.10 – Micrografia (elétrons secundários) da amostra da liga Fe-33,3% de Ti para uma ampliação de 1000 vezes.

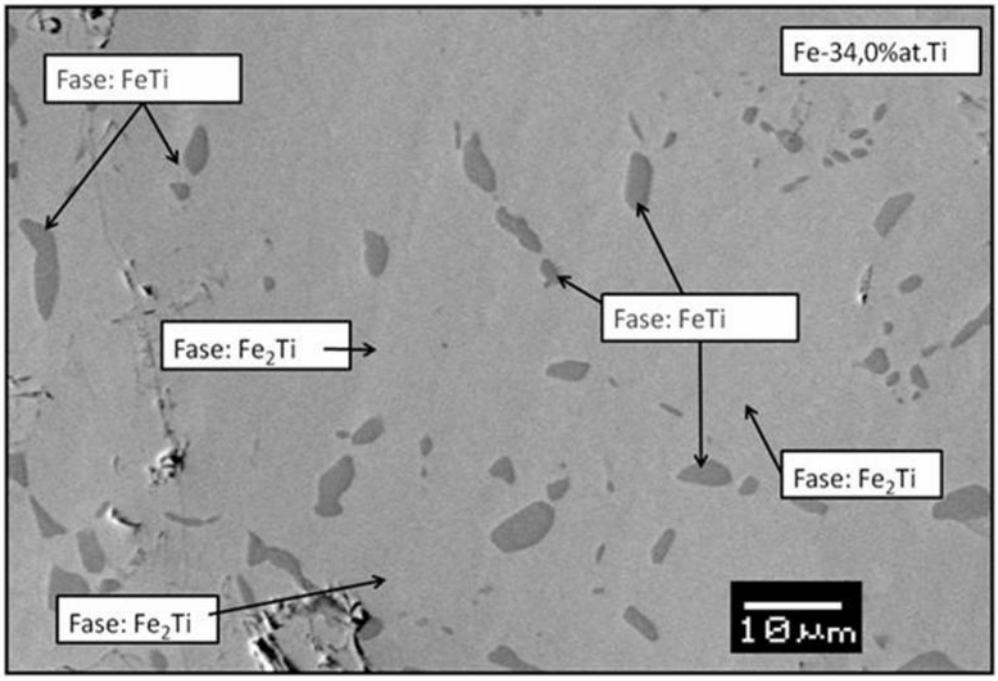


Figura 4.11 – Micrografia (elétrons secundários) da amostra da liga Fe-34,0% de Ti para uma ampliação de 1000 vezes.

A Tabela 4.2 reúne os resultados quantitativos da caracterização microestrutural das análises por EDS obtida no mesmo equipamento utilizado para obtenção das imagens das amostras de 1,61 a 34,0 % de Ti. Nota-se que as composições da fase α-Fe, estão muito coerentes com o diagrama de fases mostrado na Figura 2.11, cuja solubilidade máxima de titânio no ferro a 1200 ° C é próxima de 7,0% para a fase Feα-Ti.

Tabela 4.2 – Resultados das medidas de composição das fases nas amostras das ligas Fe-1,61 a 34,0% de Ti.

Amostra	**Fase**	**Fe (%)**	**Ti (%)**
Fe-1,61% de Ti	α-Fe	98,40	1,60
Fe-2,43% de Ti	α-Fe	97,34	2,66
Fe-6,0% de Ti	α-Fe	93,66	6,34
Fe-10,0% de Ti	α-Fe	92,96	7,04
	Fe_2Ti	72,15	27,85
Fe-12,5% de Ti	α-Fe	92,72	7,28
	Fe_2Ti	71,99	28,01
Fe-14,5% de Ti	α-Fe	92,60	7,40
	Fe_2Ti	71,81	28,19
Fe-16,0% de Ti	α-Fe	92,94	7,26
	Fe_2Ti	71,93	28,03
Fe-20,0% de Ti	α-Fe	92,80	7,20
	Fe_2Ti	70,70	29,30
Fe-28,0% de Ti	α-Fe	92,50	7,20
	Fe_2Ti	70,40	29,30
Fe-33,3% de Ti	Fe_2Ti	66,50	33,50
Fe-34,0% de Ti	Fe-Ti	49,30	50,70
	Fe_2Ti	66,50	33,50

Já para a fase Fe_2Ti obtivemos a composição próxima ao valor mínimo de Ti esperado (27,8%) na faixa de existência desta fase, que segundo o diagrama de fases esta aproximadamente entre 27,8 a 35,2% de Ti.

A quantificação da fração volumétrica dos pontos pretos, que foram identificados como sendo óxidos de Ti (TiO_2), resultou em uma concentração média de 0,4%, através da análise de imagem realizada em todas as amostras que apresentavam maior quantidade destes óxidos.

4.1.2.2 Difratometria de raios-X

Os difratogramas das amostras de Fe-Ti com percentuais de 1,61 e 6,0% de Ti são muito semelhantes entre si e estão apresentados conjuntamente na Figura 4.12 onde foi possível identificar somente a presença da fase (Feα, Ti).

Na Figura 4.13 são apresentados os difratogramas das amostras das ligas com concentração de Ti entre 10,0 e 16,0%, onde novamente há muita semelhança entre eles e também com aqueles da Figura 4.12, onde há predominantemente a fase (Feα,Ti). Apenas um pequeno pico próximo a 42º indica a presença da fase Fe_2Ti, concordando com o fato da fração volumétrica desta fase Laves ser muito pequena nestas amostras.

Já na Figura 4.14 são apresentados os difratogramas das amostras com quantidades de Ti entre 20,0 e 34,0%, juntamente com os padrões de simulação das fases, encontrados na literatura. Neste caso, identificamos a presença de diferentes fases, dependendo da concentração de Ti. Nas amostras com 20,0 e 28,0% de Ti, podemos observar a presença das fases (Feα,Ti) e Fe_2Ti, sendo que os picos desta última são agora mais evidentes. Para a amostra com 33,0% de Ti, podemos observar somente a presença da fase Fe_2Ti e na amostra com 34,0% de Ti identificamos a presença das fases Fe_2Ti e FeTi. Estes resultados estão de acordo com os resultados de EDS apresentados na Tabela 4.2.

É possível verificar nos difratogramas que os picos de (Feα, Ti) deslocam-se ligeiramente para ângulos de difração menores com o aumento da concentração de Ti, o que corrobora com a *lei de Bragg* para os máximos ($n\lambda = 2\ d\ \mathrm{sen}\theta$), pois sabe se que o átomo de Ti possui tamanho maior que o de Fe (1,47 Å para o Ti e 1,26 Å para o Fe), levando, com o aumento de sua ocupação, a um aumento da distância interplanar *d* média da rede do ferro.

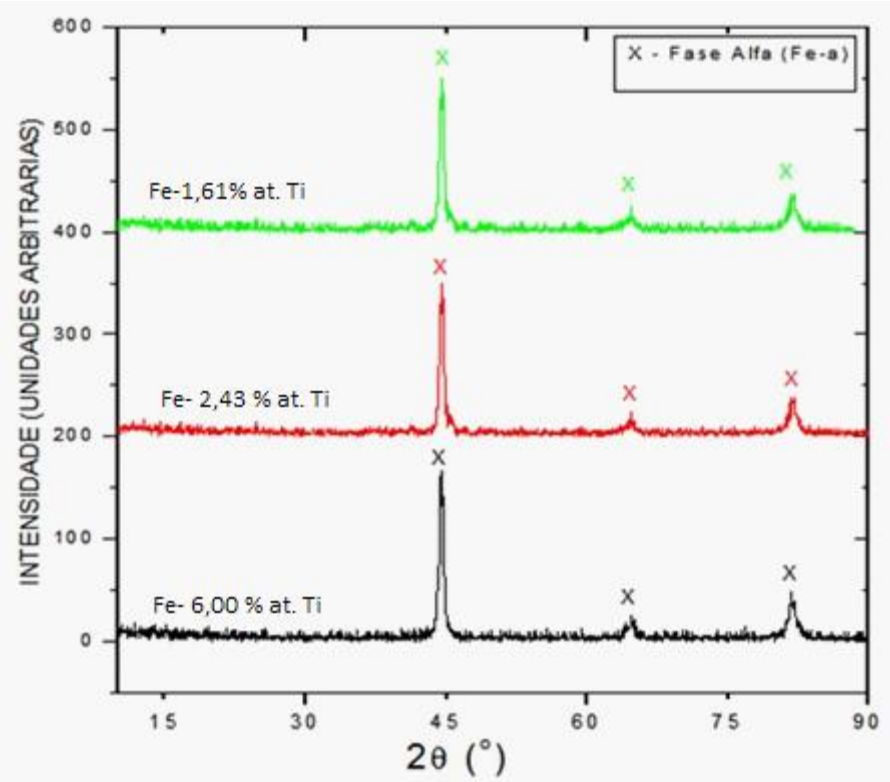


Figura 4.12 – Difratogramas das amostras das ligas Fe-1,61 a 6,0%de Ti

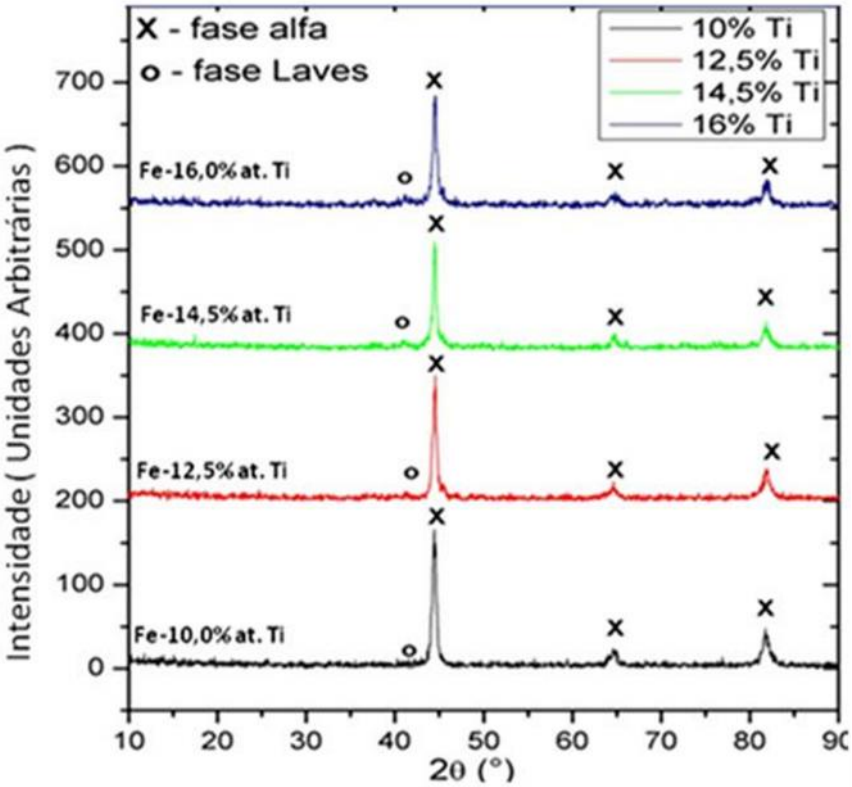


Figura 4.13 – Difratogramas das amostras das ligas Fe-10,0 a 16,0%de Ti.

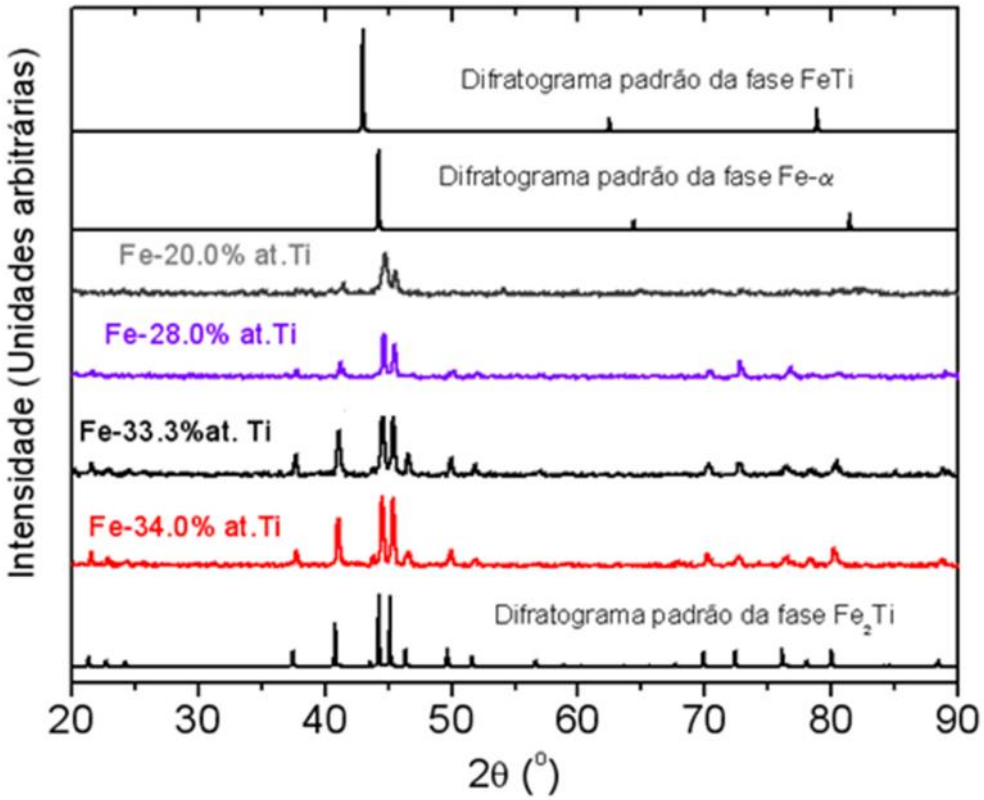


Figura 4.14 – Difratogramas das amostras das ligas Fe-20,0 a 34,0% de Ti

A análise dos resultados das difratometria de raios-X das amostras comparados com os difratogramas simulados padrão esperados pela literatura, mostraram que as fases presentes nas amostras estão muito coerentes com a literatura, exceto pela amostra com 34,0% de Ti que identificamos a presença da fase FeTi.

Após estas análises, podemos afirmar que todas as ligas do Grupo 1, ou seja, com composições entre 1,61 e 6,0 % de Ti, são monofásicas, pois há somente a presença da fase (Feα,Ti), o que está de acordo com o esperado pelo diagrama de fases do Fe-Ti de equilíbrio apresentado na Figura 2.1. Para as ligas do Grupo 2, com composições entre 10,0 e 20,0% de Ti, identificamos que as amostras são bifásicas, onde a fase matriz (cinza escuro) é a solução sólida (Feα·, Ti), e a fase que se encontra dispersa (cinza claro) é a fase intermetálica C14, Fe_2Ti. A morfologia irregular e alongada das fases intermetálicas é devido ao fato dessas se formarem por último entre os grãos de (Fe-α,Ti) durante a solidificação. Por fim, para as ligas do Grupo 3, com composições entre 28,0 e 34,0% de Ti, identificamos que a liga com 28,0% de Ti é bifásica devido a presença das fases (Feα,Ti) e Fe_2Ti. A liga estequiométrica com 33,3% at. de Ti identificamos somente a presença da fase intermetálica C14 (Fe_2Ti), sendo assim denominada de liga monofásica. Este resultado está de acordo com o esperado pelo

diagrama de fases do FeTi. Já para a última amostra do Grupo 3, com 34,0% de Ti, esperávamos obter somente a presença da fase Fe_2Ti, mas identificamos a presença da fase FeTi (estrutura B2 com protótipo CsCl), que nos indica que o intervalo de solubilidade da fase intermetálica Fe_2Ti pode ser menor do que a proposta pelo diagrama de fases Fe-Ti. A identificação da fase FeTi, além da fase Fe_2Ti, cuja faixa de existência segundo o diagrama de fase para o campo bifásico Fe_2Ti + FeTi é de 35,2 a 49,7% de Ti a 1317 ºC pode indicar que a faixa de solubilidade desta fase a 1200° C é ligeiramente menor do que a proposta por Massalski (1990). Porém, como o tratamento térmico realizado foi a 1200ºC, é esperado um aumento da solubilidade de Ti para o interior do campo bifásico (Fe_2Ti + FeTi) o que explica o aparecimento da fase FeTi na amostra com 34% de Ti. A composição global desta liga foi de 65,3% de Fe e 34,7% de Ti.

A presença dos óxidos de Ti não pode ser detectada pela técnica de difração de raios-X uma vez que a concentração do óxido é muito baixa, em torno de 0,4%, conforme já citado anteriormente.

4.1.3 Caracterização Magnética

Na Figura 4.16 são apresentadas as curvas de magnetização em função do campo aplicado na faixa de -3,3 a 3,0 T em 300 K para as amostras das ligas Fe-1,61 a 6,0% de Ti obtidas pelo magnetômetro do tipo VSM (amostra vibrante). Já para as amostras com quantidades entre 10,0 e 34,0% de Ti, a magnetização foi obtida em um magnetômetro de campo pulsado para $-2,5 \leq \mu_0 H \leq 2,5$ T, ilustrado na Figura 3.5. Na Figura 4.17 são apresentadas as curvas de magnetização das ligas Fe-10,0 a 16,0% de Ti e na Figura 4.18 as curvas de magnetização das ligas Fe-20,0 a 34,0% de Ti. Em seguida é apresentada uma curva de magnetização das amostras de Ti com quantidades entre 10,0 a 34,0% de Ti, na Figura 4.19.

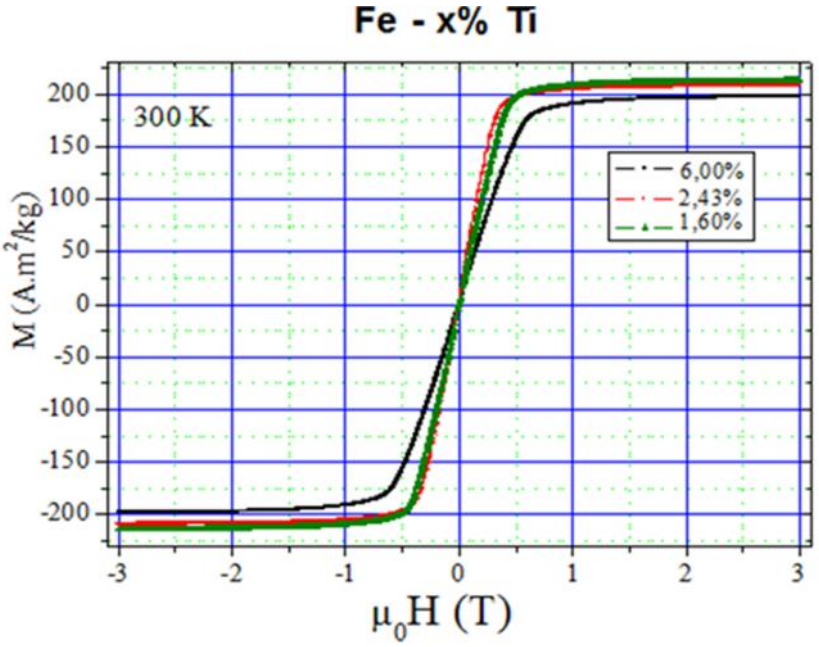


Figura 4.15 – Magnetização de saturação das amostras Fe-1,61 a 6,0% de Ti obtidas no VSM.

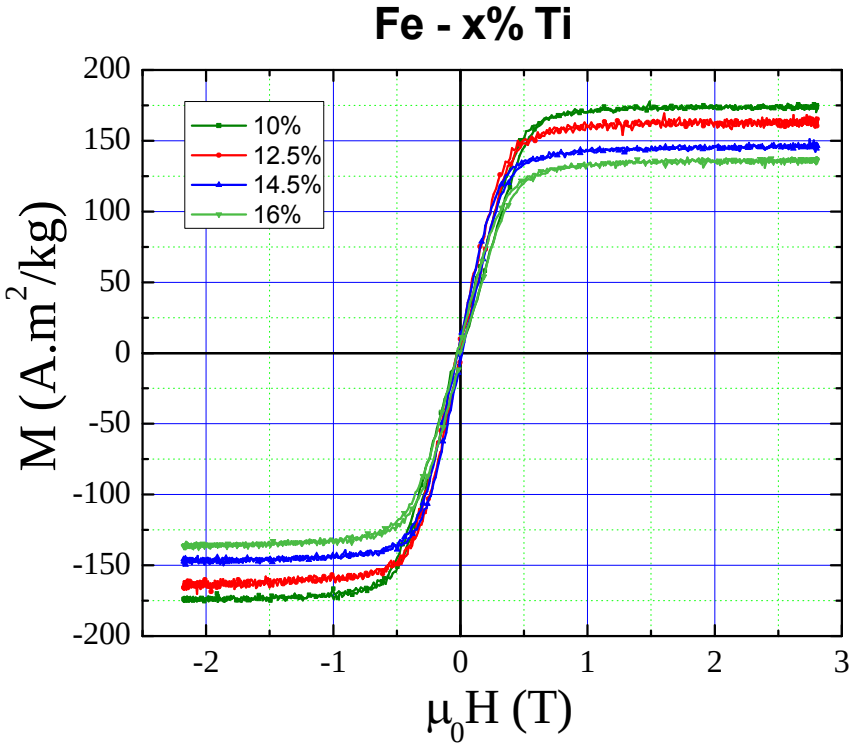


Figura 4.16 – Magnetização de saturação das amostras Fe-10,0 a 16,0% de Ti, obtidas em magnetômetro de extração.

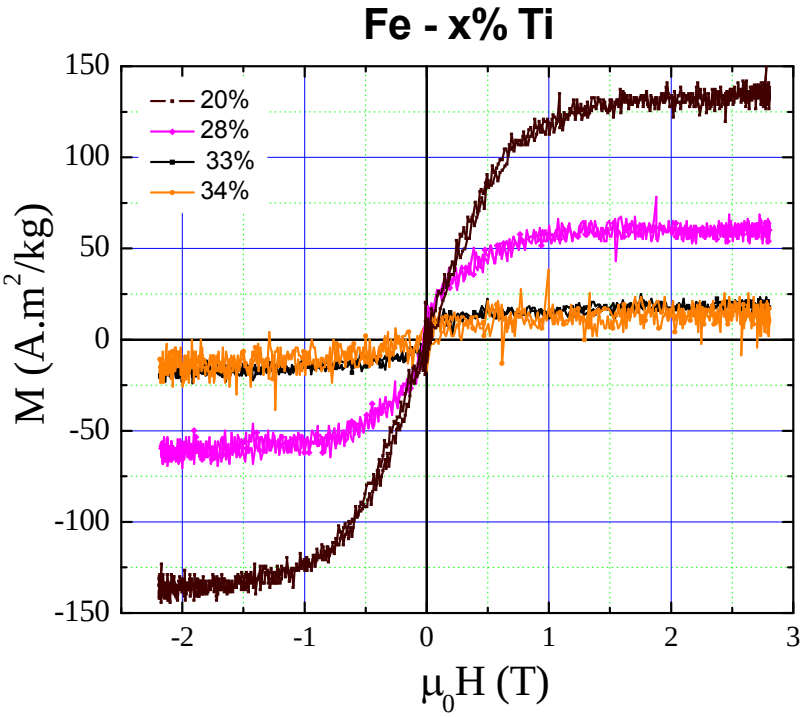


Figura 4.17 – Magnetização de saturação das amostras Fe-20,0 a 34,0% de Ti, obtidas em magnetômetro de extração.

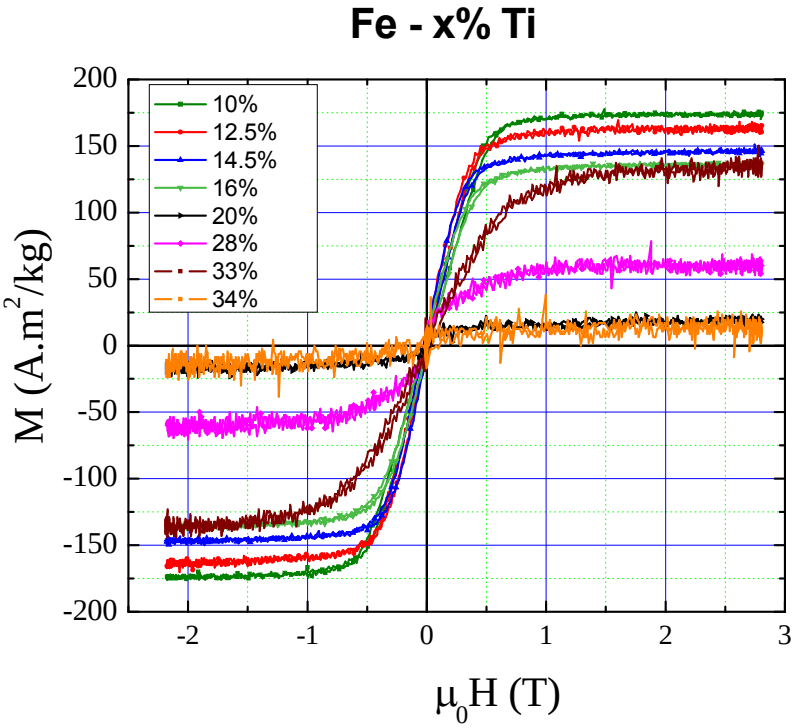


Figura 4.18 – Magnetização de saturação das amostras Fe-10,0 a 34,0% de Ti, obtidas em magnetômetro de extração

As curvas de magnetização obtidas para todas as amostras possuem os ciclos de histerese típicos de materiais ferromagnéticos macios, pois os laçoshisteréticos são muito estreitos eassim o campo coercivo (H_c) do material é muito baixo. No entanto, neste trabalho, os valores de campos coercivos não foram determinados, pois devido à técnica de medida utilizada, com campo magnético pulsado, o número de pontos nas curvas são muito baixos para magnetizações próximas de zero e assim a precisão na determinação de H_c é muito limitada.Nestas curvas de magnetização em função do campo aplicado observamos, conforme esperado, que a magnetização de saturação diminuiu com o acréscimo de Ti, nas amostras de 1,61 a 34,0% de Ti, já que o Ti é um elemento não magnético.

Para as amostras com quantidades entre 1,61 a 6,0% de Ti, obtivemos valores de magnetização de saturação de aproximadamente 200 Am^2/kg, muito próximo das medidas de magnetização de saturação do ferro puro, encontrada na literatura, de 220 Am^2/kg(Hall, 1960). Para as amostras com quantidades entre 10,0 a 28,0% de Ti, obtivemos valores entre 175 e 60 Am^2/kg, e todas possuem a presença das fases α-Fe, Ti e Fe_2Ti.

Para as amostra das ligas entre 33,3 a 34,0% de Ti, obtivemos valores próximos de 19 e 13 Am^2/kg, respectivamente. Como estas amostras apresentaram praticamente 100% da presença da fase Laves (Fe_2Ti), um maior decréscimo na magnetização já era esperado, pois a fase Fe_2Ti mesmo sendo ferromagnética, não possui a mesma intensidade de magnetização se comparada com as amostras quem possuem a presença da fase α-Fe, Ti.

Uma vez que as composições das fases constituintes não alteram significativamente com a concentração do Ti nas ligas de ferro e titânio, a redução da magnetização de saturação (M_s) com o Ti do Fe pode estar relacionada com a diminuição do teor de fase α-Fe, pois a M_s desta fase é muito maior que o da fase C14. A fração de volume da fase Feα,Ti das ligas bifásicas de 10,0 a 28,0% de Ti pode ser estimada. Considerando que ambas as fases são ferromagnéticas, temos que υé a fração volumétrica da fase Feα,Ti e M_s(Feα,Ti) e M_s(C14) são respectivamente a magnetizações de saturação destas fases. Assim, a magnetização global da liga com x% de Ti (Fe-x%Ti) é dada por:

$$\upsilon\, M_s(Fe\alpha,Ti) + (1-\upsilon)M_s(C14) = M_s\,(x\,\%\,Ti) \qquad (4.1)$$

A partir de dados de magnetização em monocristais das fases puras Feα,Ti (CCC) e Fe_2Ti (C14), ou seja, M_s(Feα,Ti) = 220 $A.m^2/kg$ e M_s (C14) = 38 $A.m^2/kg$ para a fase estequiométrica (WASSERMANN, E. F., 1998), M_s (x % de Ti) pode ser calculada para as amostras com x = 10,0 a 28,0 % de Ti respectivamente. Para a fase Feα,Ti, os resultados

obtidos da composição (Tabela 4.2) sugere que possamos assumir que uma composição média de 7% de Ti. Usando-se a regra da diluição, chega-se a que $M_s(Fe\alpha,Ti) = 0,93\ M_s(Fe\alpha)$ = 204,6 A.m^2/kg.

Assim, a Tabela 4.3, reúne os valores calculados da fração volumétrica das fases obtidas a partir dos valores de magnetização de saturação medidos para as amostras do com composições entre 10,0 a 28,0% de Ti. Também são apresentadas as frações volumétricas das fases obtidas pela regra da alavanca a partir do diagrama de fases de equilíbrio, na região bifásica, na temperatura de 1200 °C (Fig. 2.11).

Tabela 4.3 – Fração volumétrica das fases (Feα,Ti) e Fe_2Ti em composições entre 10 e 28% de Ti calculadas a partir dos dados de magnetização de saturação e comparadas com os valores esperados pelo diagrama de fases (DF).

x (Fe-x%Ti)	**M_s Real (Am^2/kg)**	**% Fe_2Ti Calc. Eq. (4.1)**	**% (Feα,Ti) Calc.Eq. (4.1)**	**% Fe_2Ti DF**	**% (Feα,Ti) DF**	**Diferença DF – Calc. (%Fe_2Ti)**
Fe-10,0% de Ti	175,0	17,8	82,2	27	73	9,2
Fe-12,5% de Ti	162,5	25,3	74,7	41	59	15,7
Fe-14,5% de Ti	147,0	34,6	65,4	46	54	11,4
Fe-16,0% de Ti	137,5	40,3	59,7	54	46	13,7
Fe-20,0% de Ti	132,0	43,6	56,4	62	38	18,4
Fe-28,0% de Ti	60,0	86,8	13,2	100	0	13,2

A partir deste cálculo, o valor obtido é sempre inferior ao do DF. A menor diferença entre o valor calculado pela equação (4.1) e o valor obtido do diagrama de fases foi obtido para a amostra com 10% de Ti, que é a que possui a menor quantidade da fase Fe_2Ti. Uma razão para isto poderia ser o fato de que esta fase pode ter sua magnetização variável, pelo fato de que ela está fora da composição estequiométrica, ou seja, ele é mais rica em Fe, se abaixo da composição estequiométrica. As composições da fase Fe_2Ti para as amostras com 33,3% e com 34,0% de Ti são de aproximadamente 33,5% de Ti, diferente da

composiçãodesta fase para as amostras com 20,0% e 28,0% de Ti a fase Fe_2Ti que têm aproximadamente 29,3% de Ti.Já para as amostras com Ti ≤ 20,0%, a composição de Fe_2Ti de é de aproximadamente 28,0% de Ti. Assim o valor da magnetização seria maior que o valor usado nos cálculos, o que poderia resultar em valores mais próximos do valor do DF.

4.1.4 Caracterização da Magnetoestricção

Na Figura 4.19 são apresentadas as curvas de magnetoestricção linear (λ) medidas nas amostras 1,61, 2,43 e 6,0% de Ti, em temperaturas próximas a 300 K. Estas medidas de magnetoestricções foram feitas nas direções longitudinais (paralela ao campo aplicado) e transversais (perpendicular ao campo aplicado) utilizando um dilatômetro de placas paralelas, mostrado esquematicamente na Figura 3.5.

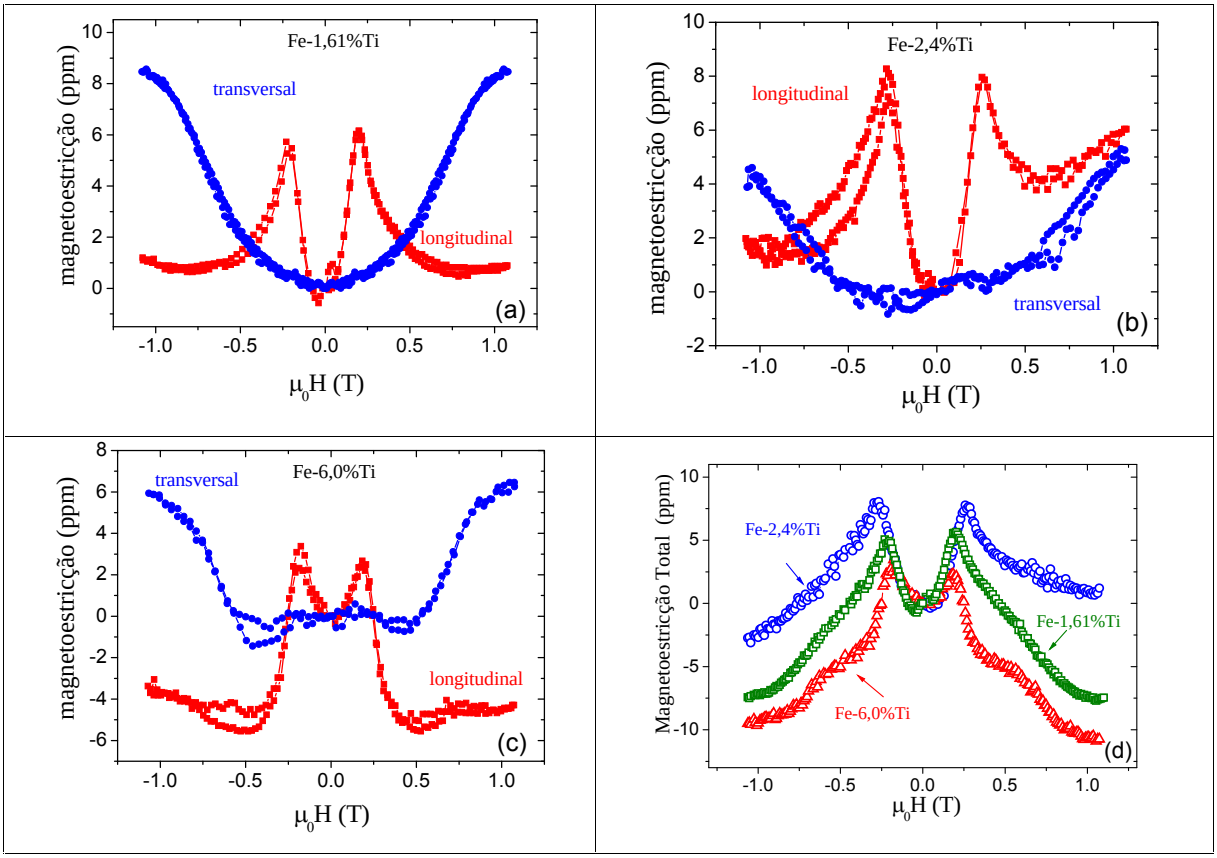


Figura 4.19 – Magnetoestricção longitudinal e transversal em amostras com % de Ti de: (a) 1,61% Ti, b) 2,43% Ti, e (c) 6,0% Ti. No item (d) são apresentadas as curvas da magnetoestricção total.

Na Figura 4.20 são apresentadas as curvas de magnetoestricção linear (λ) medidas nas amostras entre 10,0 e 16,0% de Ti em temperaturas próximas a 300 K.

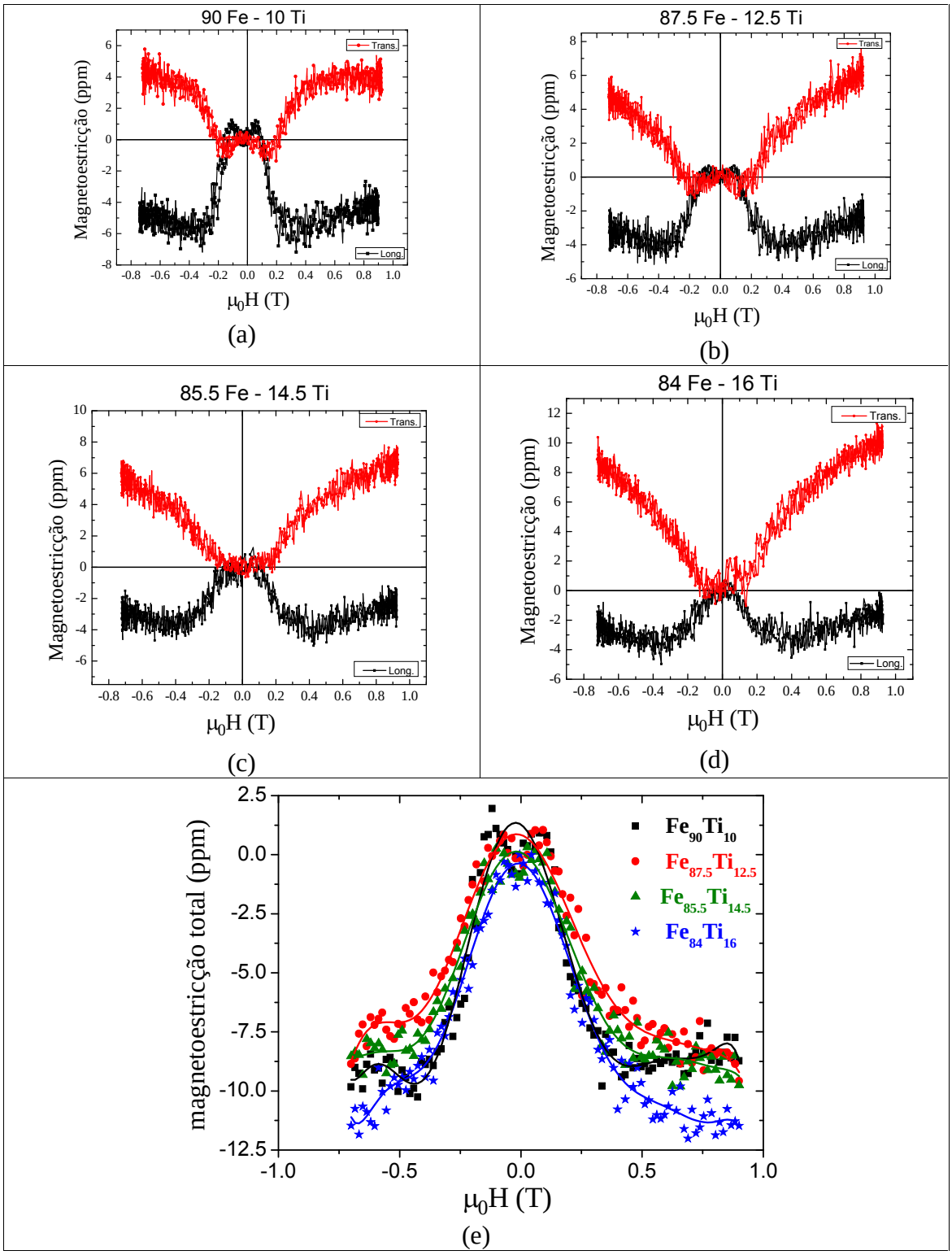


Figura 4.20 – Magnetoestricção longitudinal e transversal em amostras com % de Ti de: (a) 10% Ti, b) 12,5% Ti, (c) 14,5% e (d) 16,0% Ti. No item (e) são apresentadas as curvas da magnetoestricção total.

Estas medidas de magnetostricções também foram feitas nas direções longitudinais e transversais, porém utilizando-se extensômetros, conforme apresentado esquematicamente na Figura 3.4.

Na Figura 4.21 é apresentada a curva de magnetoestricção do ferro puro. No ferro puro, com um crescente, mas ainda pequeno campo magnético, os momentos giram na direção de fácil magnetização <100> para uma direção mais próxima da direção do campo. Isto envolve o deslocamento de paredes de domínios de 90°, 71° e 109°, o que é associado à constante λ_{100}, portanto há uma magnetoestricção positiva e máxima (B ~ 0,4 T). Quando a saturação se aproxima, os momentos são forçados a se alinhar na direção do campo. Alguns deles irão girar para a direção de difícil magnetização <111>. Então, a constante negativa λ_{111} passa a atuar e a magnetoestricção torna-se negativa (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005). Em outras palavras, em baixos campos, < 0,5 T, predomina o deslocamento de paredes de domínios e o material expande e ou contrai dependendo do sentido de aplicação do campo.

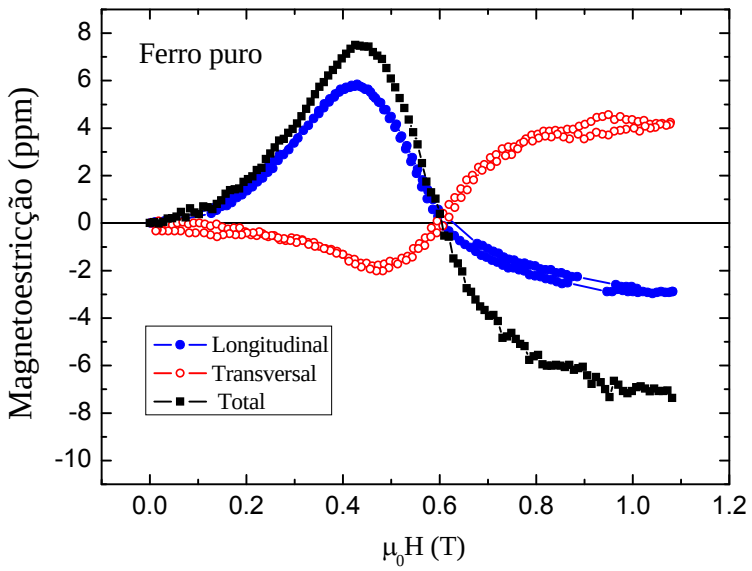


Figura 4.21 – Magnetoestricção longitudinal, transversal e total do ferro puro (Bormio-Nunes, comunicação privada, 2011).

Podemos observar na Figura 4.19 (a) - (c) que para as amostras com 1,61 a 6,0% de Ti, onde está presente somente a fase (Feα,Ti), a curva de magnetização longitudinal destas ligas é muito semelhante aquela do Fe puro, apresentando um máximo positivo por volta de 0,25 T com magnitudes de aproximadamente 6 ppm (1,61% de Ti), 8 ppm (2,43% de Ti) e 2 ppm (6,0% de Ti). Já as componentes transversais são quase nulas para campos menores que ~ 0,5 T e acima deste campo se tornam positivas atingindo valores de 9 ppm (1,61% de Ti),

4,0ppm (2,43% de Ti) e 6,0ppm (6,0% de Ti). A magnetoestricção total para as concentrações de 1,61% ≤ Ti ≤ 6,0% é apresentada na Figura 4.19 (d). Conclui-se que para campos aplicados maiores que 0,5 T, a magnetoestricção total da fase (Feα,Ti) é negativa, atingindo um máximo de -10,0 ppm para a amostra com 6,0% de Ti.

Analisando-se as curvas das magnetoestricções longitudinais e transversais apresentadas nos gráficos da Figura 4.20, para as amostras com quantidades entre 10,0 e 16,0 % de Ti, verificou- se que os comportamentos das magnetostricções longitudinais e transversais ao campo aplicado são semelhantes entre si. O máximo de magnetoestricção longitudinal foi de -5,1 ppm para um campo de saturação de 0,5 T indicando uma contração linear e para a magnetoestricção transversal, o máximo valor obtido foi da ordem de +5,1 ppm para um campo de saturação de 0,5 T mostrando uma expansão linear.

Se compararmos as magnetoestricções longitudinais e transversais das amostras do grupo 1 que tem concentrações de 1,61% ≤ Ti ≤ 6,0% com aquelas amostras com concentrações de 10,0% ≤ Ti ≤ 16,0%, observamos que a presença da fase Fe_2Ti nas últimas modificou significativamente o comportamento das curvas de magnetoestricção longitudinal e transversal, ainda que as magnitudes estejam muito próximas. Para as amostras 10,0% ≤ Ti ≤ 16,0%, a magnetoestricção longitudinal deixou de apresentar um valor máximo positivo quando comparadas com as amostras com % de Ti ≤ 6,0% que apresentaram (análogo ao Fe puro). A magnetoestricção longitudinal das fases α-Fe, Ti e Fe_2Ti se tornou totalmente negativa, enquanto a que transversal se tornou positiva.

Paralelamente,também foram calculadas as magnetoestricções totais, através da equação 4.2, obtidas através da diferença entre a magnetoestricção longitudinal e a magnetoestricção transversal, para ambos os intervalos, 1,61 a 6,0 % at. de Ti e 10,0 a 16,0 % at. de Ti. As curvas são apresentadas nas Figuras 4.20 (d) e 4.21 (e). Para o primeiro grupo, correspondente a magnetoestricção da fase (Feα,Ti) a curva de magnetoestricção total é muito semelhante a do Fe puro, apresentando um máximo entre campos de zero e 0,5 T e posteriormente torna-se negativa. No caso de concentrações de 10,0≤ Ti ≤ 16,0 %, a magnetoestricção total é negativa para todos os valores de campo estudados.

Na Figura 4.22 são mostradas as curvas de magnetoestricção longitudinal, transversal e totais para todas as amostras com % de Ti entre 20,0 e 34,0%. Para as amostras com quantidades maiores que 28,0 % de Ti, ou seja, as amostras com 33,3 e 34,0% de Ti, foram observadas que as magnetoestricções longitudinais e transversais se tornam negativas devido somente à presença da fase Fe_2Ti. Já para o intervalo de composição 20,0% ≤ Ti ≤ 28,0%, tanto as magnetoestricções longitudinais quanto as transversais são lineares crescentes com o campo, e são positivas. Nesta faixa de composição presenciamos um mistura das fases (Feα,Ti) e Fe_2Ti, ainda que a fração volumétrica da fase (Feα,Ti) seja pequena, segundo sugerido pelas análises de DRX (Figura 4.15) e MEV. Portanto, seria natural que admitíssemos que o comportamento destas amostras com 20,0 e 28,0% de Ti poderia ser atribuído puramente a fase Fe_2Ti, assim como nas amostras com composição de 33,3% e 34% de Ti. No entanto, as magnetostricções possuem sinais contrários. Do mesmo modo, se observarmos as curvas de magnetização destas amostras observamos que a magnetização de saturação da fase Fe_2Ti para as amostras com 33,3% e 34,0% de Ti é 17 Am^2/kg, enquanto que nas amostras com 20,0% e 28,0% de Ti são respectivamente 132,0 Am^2/kg e 60,0 Am^2/kg, ou seja, a fase (Feα,Ti) ainda tem alguma influência significativa na magnetização e consequentemente na magnetoestricção destas amostras com 20,0 % e 28% de Ti, mesmo existindo em pequenas frações volumétricas. Por outro lado, a concentração de Fe (e de Ti) da fase Fe_2Ti para cada grupo de amostras varia. Portanto, a hipótese levantada no item 4.1.3 de que a magnetização da fase Fe_2Ti varia para estas amostras parece plausível, tendo em vista a comparação dos resultados da magnetoestricção linear (transversal e longitudinal) das amostras, por exemplo, com 28,0% e 33,3% at. de Ti. No primeiro caso, Fe-28%Ti, a magnetoestricção é uma combinação da magnetoestricção da fase Fe_2Ti não estequiométrica e da fase (Feα,Ti), enquanto que para a liga Fe-33%Ti a magnetoestricção é apenas da fase Fe_2Ti estequiométrica.Já é conhecido que as ligas Fe-Ti que possuem a presença da fase Laves Fe_2Ti apresentam variações significativas e interessantes nas propriedades magnéticas (susceptibilidade e magnetização de saturação) em função do volume de Fe_2Ti, propriedades estas que são originárias da alteração da distância interatômica entre vizinhos átomos de ferro, devido à interação magnética entre íons magnéticos de Fe (WASSERMANN, E. F., 1998).

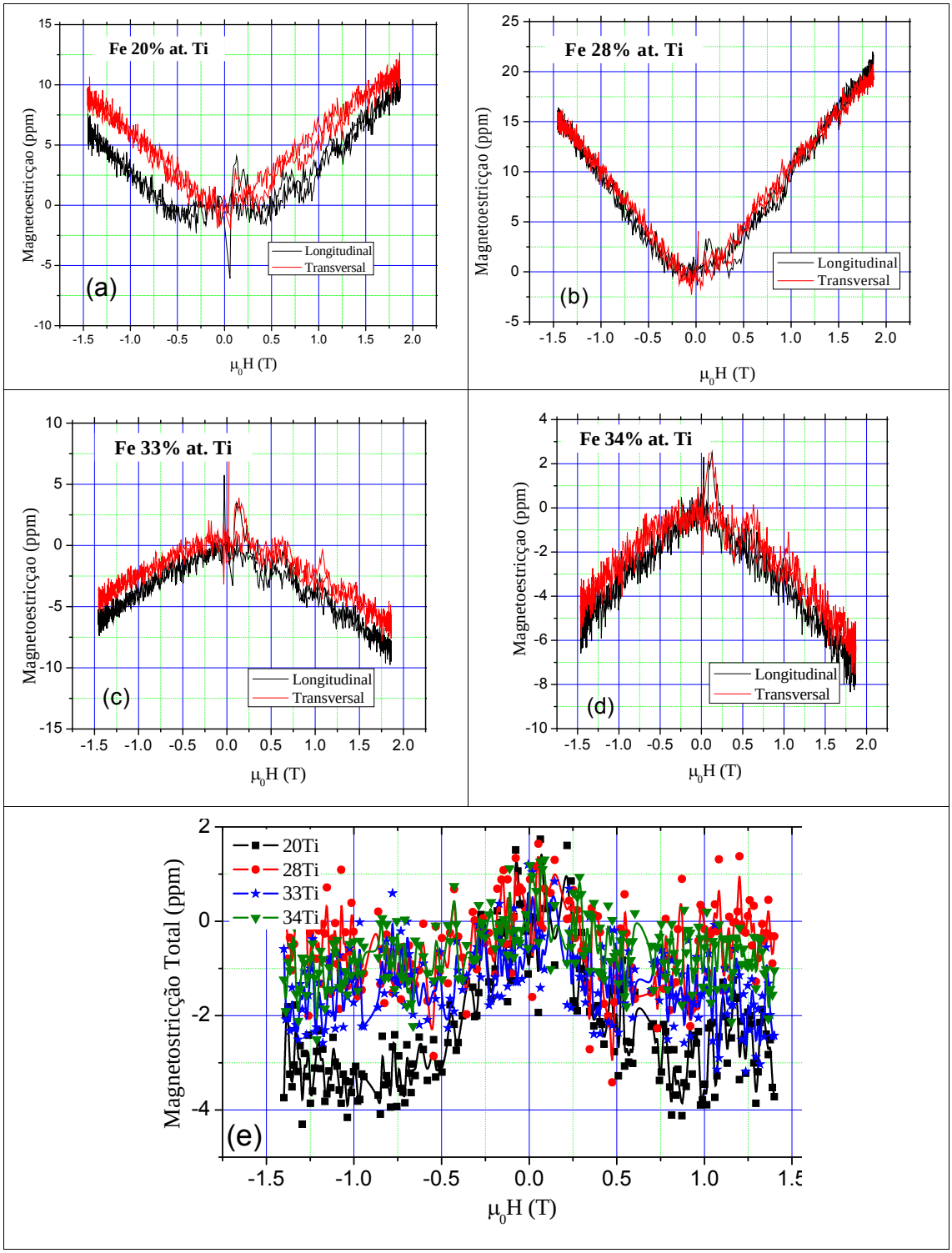


Figura 4.22 - Magnetoestricção longitudinal e transversal em amostras com % de Ti de: (a) 20% Ti, b) 28% Ti, (c) 33% e (d) 34% Ti. No item (e) são mostradas as curvas da magnetoestricção total.

Logo, as ligas com concentrações de Ti de 28,0%, 33,0% e 34,0%, possuem magnetoestricção total quase que nula. Já a amostra com 20,0% de Ti possui o mesmo comportamento das ligas com %Ti entre 10,0 e 16,0 ou seja, negativo para todo o intervalo de campo estudado, porém inferior em módulo, - 4,0ppm na saturação.

Deste modo, a substituição do elemento ferro pelo elemento titânio, não magnético não causou acréscimo significativo da magnetoestricção linear para todo o intervalo estudado,comconcentrações de Ti entre 1,61 e 34,0%, como ocorre no Fe-Ga e no Fe-Al. Pelo contrário, os valores da magnetoestricção encontrados foram muito pequenos, com um máximo de +10,0ppm em um campo de 0,5 T onde a magnetização de saturação foi atingida se comparada com a magnetoestricção total do ferro puro de -6,9 ppm.

Cabe ressaltar que, nossas investigações de propriedades estruturais e magnéticas estão em conformidade com os resultados descritos anteriormente por Wassermann et al., 1998.

Em resumo, pode-se afirmar que a adição de Ti modificou a λ_S do Fe, entretanto a adição deste elemento não foi favorável ao desenvolvimento de uma elevada magnetoestricção, tal como ocorre com a adição do Ga no Fe.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de magnetoestricção longitudinais e transversais obtidos a partir da magnetização de saturação de 1,0 T através da equação 4.2:

$$\lambda_{Total} = \lambda_{long} - \lambda_{trans} \qquad (4.2)$$

Tabela 4.4 – Valores de magnetoestricção do Fe puro e das amostras Fe-Ti.

Grupos	**Amostras**	**λ Longitudinal (x 10-6)**	**λ Transversal (x 10-6)**	**λ Total (x 10-6)**
Fe puro	100% Fe	-2,8	4,1	-6,9
Grupo 1	Fe-1,61%Ti	1,7	7,1	-5,4
	Fe-2,43%Ti	1,6	4,6	-3,0
	Fe-6,00%Ti	-3,4	5,9	-9,3
Grupo 2	Fe-10,0%Ti	-5,1	4,90	-10,0
	Fe-12,5%Ti	-4,5	4,6	-9,1
	Fe-14,5%Ti	-3,0	5,1	-8,1
	Fe-16,0%Ti	-3,1	3,8	-6,9
	Fe-20,0%Ti	8,8	5,3	3,5
Grupo 3	Fe-28,0%Ti	15,4	14,6	0,8
	Fe-33,3%Ti	-6,3	-4,5	-1,8
	Fe-34,0%Ti	-5,6	-4,2	-1,4

Para efeito de comparação, os valores obtidos por Hall (1960) para as ligas com 1,61 e 2,43 % de Ti para a magnetoestricção total foram - 3,5 e - 3,1 ppm, respectivamente. No nosso caso, obtivemos os valores de -5,4 e 3,0 ppm. O que valida os nossos resultados.

Na Figura 4.24 é mostrada a dependência da magnetoestricção total das amostras estudadas em função da concentração de Ti nas ligas Fe-Ti.

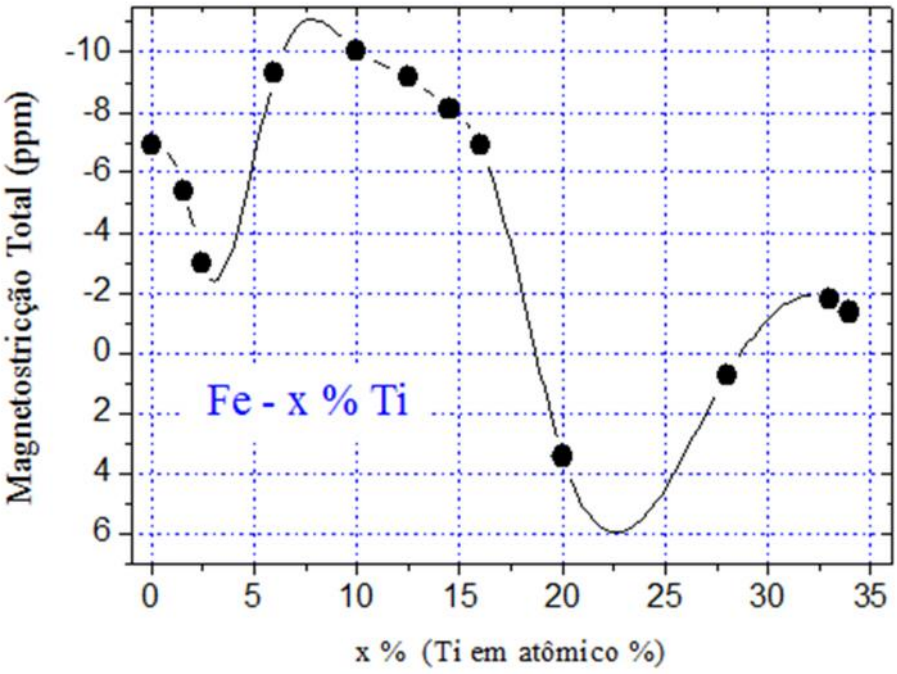


Figura 4.23 – Magnetoestricção total em função da concentração de Ti em ligas Fe-Ti, tratadas a 1200° C durante 60 horas.

A magnetoestricção de ligas Fe-Ti possui dois valores onde ocorre um mínimo absoluto para concentração de Ti de 2,5% e 22,5 %. O valor máximo absoluto ocorre para a liga com aproximadamente 7,5% de Ti, que corresponde á liga que possui o valor de solubilidade máxima de Ti na fase Feα-Ti.

5 CONCLUSÕES

Fazendo uma reflexão sobre os resultados experimentais obtidos neste trabalho é possível estabelecer-se as seguintes conclusões:

- As ligas desejadas foram de fato obtidas, pois suas composições não apresentaram desvios significativos em relação à composição nominal.

- As ligas com concentração de Ti entre 1,61 a 6,0%, são constituídas somente da fase (Feα,Ti) conforme o esperado pelo diagrama de fase Fe-Ti. A magnetoestricção total desta fase, que contém em média 7,0% de Ti é negativa para campos aplicados maiores que 0,5 T, atingindo um valor máximo de – 9,3 ppm para a amostra com 6,0% de Ti.

- Nas ligas com composição entre 10,0 a 16,0% de Ti, há a coexistência das fases (Feα,Ti) e Fe_2Ti. Para todo o intervalo de campo estudado, a magnetoestricção longitudinal é negativa, ou seja, a amostra contrai para o campo paralelo a medida da deformação, já a transversal é positiva, ou seja, a amostra dilata para o campo aplicado perpendicular a direção da medida de magnetoestricção. O valor máximo da magnetoestricção total neste intervalo foi de -10 ppm para a amostra com 10,0% de Ti.

- As ligas com quantidades de Ti iguais e maiores que 28% de Ti há dois comportamentos distintos da magnetoestricção:

1º.) Nas ligas com 33,3 e 34,0% de Ti, onde identificamos somente a presença da fase Fe_2Ti estequiométrica, as magnetoestricções longitudinais e transversais são lineares com o campo magnético e negativas.

2º.) Nas ligas com 20,0% e 28,0% de Ti, as magnetoestricções longitudinais e as transversais também são lineares com o campo, porém são positivas. Nesta faixa de composição há coexistência das fases (Feα,Ti) e Fe_2Ti, ainda que a fração volumétrica da fase (Feα,Ti) seja pequena, segundo sugerido pelas análises de DRX e MEV. Uma razão para a mudança do comportamento de dilatação para contração da amostra com 28% para a liga com 33% de Ti, poderia ser o fato de que as composições da fase Fe_2Ti obtidas no presente trabalham para as ligas com 33% e 34% de Ti é ~ 33,5% de Ti, enquanto que a liga com 28% de Ti a fase Fe_2Ti que tem ~ 29,3% de Ti. Ainda mais, as amostras com % Ti ≤ 20%, a composição de Fe_2Ti de é ~ 28,0% de Ti. Ou seja, a variação da concentração de Ti na fase Laves altera as propriedades magnéticas, como a magnetização, e provavelmente a anisotropia magnetoscristalina, tendo em vista a mudança de sinal observada na magnetoestricção.

Assim, podemos concluir que a substituição de Fe pelo elemento não magnético Ti não causou qualquer acréscimo significativo da magnetoestricção linear como em ligas de Fe-Ga ou Fe-Al. Pelo contrário, os valores encontrados de magnetoestricção foram muito pequenos, mesmo com o máximo campo magnético aplicado, onde o estado saturado estava próximo. Porém, os resultados obtidos no presente trabalho, mostraram que os materiais estudados têm grande importância na utilizaçãoem aplicações onde baixasmagnetoestricções são necessárias como, por exemplo, na fabricação de transformadores elétricos e sensores de fluxo. Além disto, o Ti pode dar a estas ligas, propriedades especiais como maior leveza e resistência mecânica. O estudo desta frente de propriedades das ligas Fe-Ti ainda é um campo a ser explorado.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR METALS.**ASM handbook**: desk edition. 2nd ed. Ohio: ASM International, 2571 p.1998.

_____. **ASM HANDBOOK**: properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. Ohio: ASM International v.2, 3470 p., 1992.

_____. **Atlas of crystal structure types for intermetallic phases**. Ohio: ASM International, 1991.

BARCZA, A. **Magnetostriction in rare earth elements measured with capacitance dilatometry**. 83 f, 2006. Thesis – InstitutfürExperimentalphysik, TechnicalUniversityVienna, Viena, 2006.

BELARMINO, A.R. **Obtenção e Caracterização Microestrutural de Ligas Fe(100-x)Ti(x) (x = 5, 10, 15 e 20) Objetivando Exploração de Propriedades Magnetostrictivas**. Processo no. /00148-1, 2005.Relatório de iniciação científica.

BORMIO-NUNES, C.; TIRELLI M. A.; TURTELLI, R. Sato.; GRÖSSINGER, R Müller.; WIESINGER, H.; SASSIK, G.; H. and REISSNER, M. A.**JournalofAppliedPhysics**, v.97 p. 033901–2005.

BORMIO-NUNES, C.; BELARMINO, A. R.; SANTOS, C.T.; UGEDA,V.C.; BALDAN,C.A.; GHIVELDER, L. Near zero magnetostrictionofFe-TiAlloys. **J. Phys.D – Applied Physics**, p. 165006, 2009.

BOZORTH, R. M. **Ferromagnet**. New York: IEEE Press, p.680.1978.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais:** Uma introdução,Rio de Janeiro: LTC, 2000. Cap.21.

CHEN, C. **Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials**. New York: Dover Publications, 1986. 571p.

CLARK, A.E.; RESTORFF, J. B.; WUN-FOGLE, M.; WU, D.; LOGRASSO, T. A.,**J. Appl. Phys**., v.103, p. 07B310, 2008.

CLARK, A. E. et al. Effect of quenching on the magnetostriction of $Fe_{1-x}Ga_x$(0.13 < x < 0.21).**IEEE Transactions on Magnetics**, v.37, n.4, p. 2678-2680, Jul. 2001.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** 2nd ed. Massachusetts: Addison-Wesley,1978. 555 p.

D. Bijl and H. Pullan, **Physica Amsterdam** 21, 285, 1955

DAMMS, J. L. C.; VILLARS, P.; VAN VUCHT; J. H. N. **Atlas of crystal structure types for intermetallic phases.** Ohio: ASM International, v.3.1991.

DAPINO, M. J. **Nonlinear and hysteretic magnetomechanical model for magnetostrictive transducers**. 1999. 273 f. Doctoral Dissertation (PhD. in Engineering Mechanics) – Graduate College, Iowa State University, Ames, 1999.

DAVID, L. R. (Editor). **CRC handbook of chemistry and physics**. 85th ed. Boca Raton: CRC Press,2005. 2661 p.

GARCIA, A. **Solidificação:** Fundamentos e Aplicações. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. 399p.

GENOSSAR, J.; STEINITZ, M.A tilted-plate capacitance displacement sensor.**Review of Scientific Instruments**, v.61, n.9, p. 2469-2471, Sep. 1990.

GERSDORF, R, **On Magnetostriction of Single Crystals of Iron and Some Dilute Alloys**, Tese de PhD, Universidade de Amsterdan, 1961.

GIBBS, M. R. J. Magnetostriction: 150 years from the discovery.**PhysicaScripta**, v.T45, p. 115-119, Apr 1992.

GURUSWAMY, S. et al. Rare-earth free Fe-Ga based magnetostrictive alloys for actuator and sensors. **Trans. Indian Inst**., v.57, n.4, p. 315-323, 2004.

HALL, R. C. Single-crystal magnetic anisotropy and magnetostriction studies in iron-base alloys. **Journal of Applied Physics**, v.31, n.6, p.1037-1038, 1960.

JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1998.

KRAUS, W.; Nolze, G. PowderCell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powders patterns. **J. Appl. Crystollog**., v.29, p. 301-03, 1996.

KUMAGAI, A. et al. Magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction in ordered and disordered Fe-Ga single crystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272-276, p. 2060-2061, 2004.

KUMAGAI, A.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.; OIKAWA.K.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 272–276, 2060 (2004).

LACHEISSERIE, E. T.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. (Editors).**Magnetism: fundamentals**. New York: Springer Science,v.1, 2005.

MASSALSKI, T. B. (Editor), H. **Binary alloy phase diagrams**. 2nd ed. Ohio: ASM International, v.2.1996.

OHNO, A. **Solidificação dos metais**. Tradução Paulo da Silva Pontes; Nivaldo Lemos Cupini. São Paulo: LivrariaCiência e Tecnologia, 1988. 185 p.

O'HANDLEY, ROBERT C.-**Modern Magnetic Materials**: Principles And Applications - Wiley interscience, New York, 1999.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F., **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985. 190 p.

PADUANI C,; BORMIO-NUNES, C.**Journal of Applied Physics** v.109 n.3, p.033901, 2011.

PETZOW, G. Metallographic etching. Ohio: ASM International, 1978.

ROTTER, M. et al.A miniature capacitance dilatometer for thermal expansion and magnetostriction.**Review of Scientific Instruments,** v.69, n.7, p. 2742-2746, 1998.

RUFFONI, M. P.; PASCARELLI, S.; GRÖSSINGER, R.; TURTELLI, R. Sato.; BORMIO-NUNES, C.; PETTIFER, R. F **Phys. Rev. Lett.**, v.101, p. 147202-1–147202-4, 2008.

SANTOS, C. T. DOS. **Avaliação da magnetostricção e caracterização microestrutural de ligas Fe-Sn e Fe-V**. 2008. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

SOUZA, S. A. **Ensaios mecânicos de materiais metálicos**: Fundamentos teóricos e práticos. 5. ed. São Paulo: EdgardBlücher, 1995. 286 p.

SRISUKHUMBOWORNCHAI, N.; GURUSWAMY, S. Influence of ordering on the magnetostriction of Fe-27.5 at.% Ga alloys. **JournalofAppliedPhysics**, v.92, n.9, p. 5371-5379, 2002.

TITANIO: UM METAL POLIVALENTE, 2007Disponível em: Acessohttp://ceticismo.wordpress.com/2007/05/05/titanio-um-metal-polivalente/Acesso em 22/06/2010.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2nd ed. Ohio: ASM International, v.2-3, 1996.

WASSERMANN, E.; RELLINGHAUS, F. B.;ROESSEL,Th.; and PEPPERHOFF, W., **J.,Magn. Mater**., v.190, pp. 289–301, 1998.

WASSERMANN, E.; RELLINGHAUS, F. B.;ROESSEL,Th.; and PEPPERHOFF, W., Eur. **Phys.** J. B, v.5, pp. 361–365, 1998.

ZHANG, M. C. et al. Magnetostriction and microstructure of the melt-spun $Fe_{83}Ga_{17}$ alloy.**Journal of Applied Physics**, v.99, p. 023903-1 – 023903-3, 2006.