UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CLAUDIO TEODORO DOS SANTOS

**Efeito das adições de boro na magnetostricção de
ligas policristalinas dos sistemas Fe-Al e Fe-Ga**

Lorena – SP
2013

CLAUDIO TEODORO DOS SANTOS

**Efeito das adições de boro na magnetostricção de
ligas policristalinas dos sistemas Fe-Al e Fe-Ga**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena
da Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Doutor em Ciências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Materiais na área de
supercondutividade aplicada.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cristina Bórmio Nunes

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Maio, 2013

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.

Catálogo na Publicação

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo – EEL/USP

Santos, Claudio Teodoro dos

Efeito das adições de boro na magnetostricção de ligas policristalinas dos sistemas Fe-Al e Fe-Ga / Claudio Teodoro dos Santos.–Lorena: 2013.– ed. reimpr., corr.–2013.

179 p.: il.

Tese (Doutorado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Supercondutividade Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

Orientador: Cristina Bórmio Nunes.

1. Magnetostricção 2. Ligas de ferro e gálio 3. Ligas de ferro e alumínio 4. Adições de boro. I. Título.

538.945 – CDU

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Cristina Bórmio Nunes pela orientação, conselhos, compreensão e pela paciência infinita durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Carlos Yujiro Shigue pelas críticas e sugestões que contribuíram para melhorar este trabalho.

À estudante de iniciação científica Inaê Fernandes Leandro, pela preparação metalográfica das amostras Fe₇₂Ga₂₈.

Aos meus amigos Alex Matos da Silva Costa e Vandrê Carlos Ugeda, pelas instruções para a operação do equipamento de solidificação rápida “Splat Cooling”.

Aos meus companheiros de pós-graduação Lucas Sarno, Leandro Alves, Rodrigo Siqueira e Vagner Olmach pela amizade e troca de conhecimentos importantes.

Ao Bento Ferreira pela obtenção das micrografias e composição química das amostras da liga Fe₈₀Ga₂₀ no microscópio eletrônico de varredura.

Ao Sr. Geraldo do Prado pela eterna disposição e boa vontade ao dar assistência aos alunos de graduação e pós-graduação durante a realização de seus trabalhos.

Ao pessoal do Setor de Apoio Técnico do DEMAR, especialmente aos funcionários Aílton Rodrigues da Silva e Domingos Sávio dos Santos Figueira, pelo apoio fundamental na construção do laboratório e montagem do sistema de medida de magnetostricção.

Aos funcionários da oficina, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES e a FAPESP pelo suporte financeiro para a realização deste doutorado.

“I would like to express my gratitude to Prof. Dr. Loewenhaupt of the Institute of Solid State Physics at the Technical University of Dresden, for he has accepted me to work in his laboratory, and in particular to Dr. Mathias Dörr for the teaching and assistance during the work on lab. He was also the person who helped me during the period of adaptation to the city of Dresden and to the German way of life.

I also thank Dr. Sergey Granovsky for the important aid during the measurements, Mrs. Kerstin Kruse, from International Office of TUD and all others involved in the Euro-Brazilian Window II Program for the attention and support provided to the scholarship holders”.

“A ciência consiste em substituir o saber que parecia seguro por uma teoria, ou seja, por algo problemático”.

José Ortega y Gasset

RESUMO

SANTOS, C. T. DOS. **Efeito das adições de boro na magnetostricção de ligas policristalinas dos sistemas Fe-Al e Fe-Ga.** 2013. 179p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

Os materiais magnetostrictivos apresentam deformação elástica quando são submetidos a um campo magnético ou mudança das propriedades magnéticas quando são submetidos a uma tensão mecânica, e por isso são de grande interesse para aplicações em atuadores, sensores e aproveitadores de energia. Entretanto, os melhores materiais magnetostrictivos disponíveis são caros e frágeis. Nos últimos anos foi descoberta uma nova classe de materiais magnetostrictivos que superam este problema, a classe das ligas Fe-Ga e Fe-Al, que possuem a rara combinação de moderada magnetostricção, boas propriedades mecânicas e baixo custo associado. Atualmente, as pesquisas têm buscado meios de melhorar a magnetostricção destas ligas, tanto por adições ternárias de outros átomos, como pela utilização de diferentes métodos de fabricação, tratamentos térmicos ou processamentos mecânicos. No presente trabalho foi avaliado o efeito das adições de B e do processo de solidificação rápida na magnetostricção e microestrutura das ligas Fe-Al e Fe-Ga. Para isso, ligas policristalinas de composição nominal $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$, $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ e $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$, com $y = 0; 0,5; 1; 1,5$ e 2% at., foram produzidas por fusão a arco e pela técnica de solidificação rápida “splat cooling”. A caracterização microestrutural das amostras foi realizada no MEV/EDS e DRX. A magnetostricção foi medida com campo magnético de 0 a ± 2 T em 4,2, 77 e 300 K, por dilatometria de capacitância. As adições de B ocasionaram a precipitação de Fe_2B nos contornos de grão da fase A2 e/ou D0_3 das ligas Fe-Al e Fe-Ga, resultando na redução do tamanho de grão e formação de cristais dendríticos. As ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ apresentaram um valor máximo de magnetostricção de 74 ppm com a adição de 2% at. de B. Já as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ apresentaram um máximo com a adição de 1% at. de B, sendo de 81 ppm e 143 ppm, respectivamente. Conclui-se que estas adições de B tiveram um efeito benéfico na magnetostricção das ligas Fe-Al e Fe-Ga como-solidificadas, uma vez que chegaram a ocasionar um aumento de até 100% desta propriedade em relação à liga sem B. Por outro lado, a solidificação rápida não teve efeito sobre a magnetostricção das ligas Fe-Al-B.

Palavras-chave: Magnetostricção. Ligas de ferro e gálio. Ligas de ferro e alumínio. Adições de B.

ABSTRACT

SANTOS, C. T. DOS. **Effect of boron additions on the magnetostriction of polycrystalline alloys of the Fe-Al and Fe-Ga systems**. 2013. 179p. Thesis (Doctorate in Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

Magnetostrictive materials exhibit elastic deformation when subjected to a magnetic field or changing in magnetic properties when subjected to mechanical stress, so they are of great interest for applications in actuators, sensors and energy harvesters. However, the best available magnetostrictive materials are expensive and fragile. In the last years has been discovered a new class of magnetostrictive material which overcome this problem, the class of the Fe-Ga and Fe-Al alloys, which have the unusual combination of moderate magnetostriction, good mechanical properties and low associated cost. Currently, research has searched ways to improve the magnetostriction of these alloys, both for ternary additions of other atoms or by using different methods of preparation, heat treatment or mechanical processing. In the present study, we evaluated the effect of B additions and rapid solidification process on the microstructure and magnetostriction of Fe-Al and Fe-Ga alloys. For this purpose, polycrystalline alloys of nominal composition $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0.01y}\text{B}_y$, $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0.01y}\text{B}_y$ and $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0.01y}\text{B}_y$, with $y = 0, 0.5, 1, 1.5$ e 2 at.% were produced by arc melting and splat cooling rapid solidification technique. Microstructural characterization of the samples was performed by SEM/EDS and XRD. The magnetostriction was measured under magnetic field of 0 to ± 2 T, at 4.2 , 77 and 300 K, by capacitance dilatometry. The B additions caused precipitation of Fe_2B at the grain boundaries of A2 and/or D0_3 phase of Fe-Al and Fe-Ga alloys, resulting in a reduction of the grain size and formation of dendritic crystals. The $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ alloys showed a maximum magnetostriction of 74 ppm with the addition of 2 at.% B. And, the $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ and $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ alloys showed a peak with the addition of 1 at.% B, of 81 ppm and 143 ppm, respectively. We concluded that these B additions had a beneficial effect on the magnetostriction of Fe-Al and Fe-Ga as-cast alloys, since they caused an increase up to 100% of this property in relation to the alloy without B. On the other hand, the rapid solidification had no the same effect on the magnetostriction of Fe-Al-B alloys.

Key-words: Magnetostriction. Iron and gallium alloys. Iron and aluminum alloys. Boron additions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Desenho esquemático ilustrando a magnetostricção.	27
Figura 2.2 – Alinhamento do momento magnético do spin e orbital.	34
Figura 2.3 – Orientações cristalográficas no Terfenol-D.	35
Figura 2.4 – Processo de deslocamento de paredes de domínios e rotação.	36
Figura 2.5 – Curvas qualitativas de M vs. H e λ vs. H	36
Figura 2.6 – Magnetização e magnetostricção do Fe policristalino.	38
Figura 2.7 – Magnetostricção dos metais ferromagnéticos e de algumas de suas ligas.	39
Figura 2.8 – Inter-relações entre os efeitos magnetostrictivos.	40
Figura 2.9 – Magnetostricção λ_{100} de Fe-Ga e Fe-Al em função da composição.	47
Figura 2.10 – Diagrama de fases do sistema Fe-Al.	52
Figura 2.11 – Diagrama de fases do sistema Fe-Ga.	53
Figura 2.12 – Diagramas de fases metaestável de Fe-Ga e estável de Fe-Al.	55
Figura 2.13 – Estruturas cristalinas de interesse dos sistemas Fe-Ga e Fe-Al.	56
Figura 2.14 – Difratoograma de raios X de alta resolução da amostra $\text{Fe}_{80,5}\text{Ga}_{19,5}$	57
Figura 2.15 – Módulo de elasticidade em função da concentração de Ga.	58
Figura 2.16 – Fator de acoplamento magnetoelástico em função da concentração de Ga.	58
Figura 2.17 – Magnetostricção λ_{100} e λ_{111} de Fe-Ga em função da concentração de Ga.	60
Figura 2.18 – Magnetostricção λ_{111} de Fe-Ga-X em função da concentração de Ga.	66
Figura 2.19 – Magnetostricção λ_{100} de Fe-Ga-Al em função da concentração de Al.	68
Figura 2.20 – Magnetostricção λ_{100} de Fe-Ga-B, Fe-Ga-N e Fe-Al-C.	72
Figura 2.21 – Escala comparativa de diâmetros atômicos.	77
Figura 2.22 – Sensor de posição linear e princípio de funcionamento.	80
Figura 2.23 – Aproveitador de energia e princípio de funcionamento.	82
Figura 3.1 – Fluxograma de produção e caracterização das ligas.	84
Figura 3.2 – Direções e esquema de corte dos lingotes.	88
Figura 3.3 – Equipamento de solidificação rápida splat cooling e o disco produzido.	91
Figura 3.4 – Desenho esquemático do dilatômetro de capacitância.	96
Figura 3.5 – Dilatômetro conectado ao suporte e com as placas separadas.	96
Figura 3.6 – Configuração de medida da magnetostricção transversal e longitudinal.	97
Figura 3.7 – Sistema de medida de magnetostricção da EEL/USP.	98
Figura 3.8 – Desenho esquemático do sistema de medida de magnetostricção.	100

Figura 3.9 – Interface gráfica do programa AqMS.....	102
Figura 3.10 – Interface gráfica do programa CalcMS.	102
Figura 3.11 – Desenho simplificado do dilatômetro.....	104
Figura 4.1 – Efeito das adições de B na microestrutura da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	109
Figura 4.2 – Diagrama de fases dos sistemas Al-Fe e Fe-B.	110
Figura 4.3 – Efeito das adições de B na dureza da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	112
Figura 4.4 – Efeito das adições de B no difratograma da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	114
Figura 4.5 – Efeito das adições de B no parâmetro de rede de A2/D0 ₃ de $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	115
Figura 4.6 – Efeito das adições de B nas curvas de magnetostricção de $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ bulk.....	117
Figura 4.7 – Magnetostricção longitudinal e transversal do composto Fe_2B	119
Figura 4.8 – Efeito das adições de B na magnetostricção total da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	121
Figura 4.9 – Efeito das adições de B na curva de magnetização da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	122
Figura 4.10 – Micrografia da fita de melt-spinning $\text{Fe}_{81,3}\text{Al}_{18,7}$	125
Figura 4.11 – Efeito das adições de B nas curvas de magnetostricção de $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ splat. .	127
Figura 4.12 – Comparação da magnetostricção total de Fe-Al-B bulk e splat	128
Figura 4.13 – Efeito das adições de B no coeficiente de Poisson da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	130
Figura 4.14 – Efeito das adições de B na microestrutura da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$	133
Figura 4.15 – Efeito das adições de B no difratograma da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$	136
Figura 4.16 – Efeito das adições de B no parâmetro de rede de A2/D0 ₃ de $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$	137
Figura 4.17 – Efeito das adições de B nas curvas de magnetostricção de $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$	139
Figura 4.18 – Efeito das adições de B na magnetostricção total da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$	142
Figura 4.19 – Efeito das adições de B na curva de magnetização da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$	143
Figura 4.20 – Comparação da magnetostricção total com a literatura.....	146
Figura 4.21 – Efeito das adições de B na microestrutura da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	148
Figura 4.22 – Comparação da fração volumétrica de Fe_2B em Fe-Al-B e Fe-Ga-B.	150
Figura 4.23 – Efeito das adições de B no difratograma da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	150
Figura 4.24 – Efeito das adições de B no parâmetro de rede de D0 ₃ de $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	151
Figura 4.25 – Efeito das adições de B, Al e Ga no pico de DRX.	152
Figura 4.26 – Efeito das adições de B nas curvas de magnetostricção de $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	155
Figura 4.27 – Efeito das adições de B na magnetostricção total da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	157
Figura 4.28 – Comparação da magnetostricção total das amostras Fe-Al-B e Fe-Ga-B. ..	158
Figura 4.29 – Comparação da curva das ligas de maior magnetostricção.	158
Figura 4.30 – Dependência da magnetostricção da temperatura de Fe-Al-B e Fe-Ga-B...	159
Figura 4.31 – Comparação do coeficiente de Poisson das amostras Fe-Al-B e Fe-Ga-B..	160

Figura 4.32 – Efeito das adições de B na curva de magnetização da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	161
Figura 4.33 – Comparação da magnetização das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Deformação e fragilidade do Fe-Ga e de alguns materiais convencionais.	46
Tabela 2.2 – Magnetostricção de alguns materiais convencionais.	46
Tabela 2.3 – Valores de magnetostricção nos máximos das ligas Fe-Ga e Fe-Al.	50
Tabela 2.4 – Custo dos componentes das ligas Fe-Ga, Fe-Al e Terfenol.	50
Tabela 2.5 – Fases, composições e dados cristalográficos do sistema Fe-Al.	52
Tabela 2.6 – Fases, composições e dados cristalográficos do sistema Fe-Ga.	54
Tabela 2.7 – Valores de magnetostricção $(3/2)\lambda_s$ para ligas Fe-Ga-B da literatura.	76
Tabela 2.8 – Propriedades físicas do Fe, Ga, Al e B.	77
Tabela 3.1 – Composição e massa dos componentes das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$	87
Tabela 3.2 – Composição e massa dos componentes das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$	87
Tabela 3.3 – Composição e massa dos componentes das ligas $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$	87
Tabela 3.4 – Temperatura <i>liquidus</i> das ligas e corrente aplicada para a fusão.	88
Tabela 3.5 – Separação das partes do lingote para a caracterização.	89
Tabela 4.1 – Perda de massa das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$	105
Tabela 4.2 – Perda de massa das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$	106
Tabela 4.3 – Perda de massa das ligas $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$	106
Tabela 4.4 – Transformações de fase possíveis no resfriamento das ligas Fe-Al-B.	110
Tabela 4.5 – Dados da caracterização química e microestrutural de $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$	111
Tabela 4.6 – Resultados de magnetostricção das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ bulk.	121
Tabela 4.7 – Magnetostricção de ligas Fe-Al reportada na literatura.	123
Tabela 4.8 – Resultados de magnetostricção das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ splat.	129
Tabela 4.9 – Sequência de transformações de fases nas ligas Fe-Ga-B.	134
Tabela 4.10 – Dados da caracterização química e microestrutural de $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$	135
Tabela 4.11 – Resultados de magnetostricção das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$	142
Tabela 4.12 – Valores de magnetostricção $(3/2)\lambda_s$ para ligas Fe-Ga-B da literatura.	145
Tabela 4.13 – Dados da caracterização química e microestrutural de $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$	149
Tabela 4.14 – Resultados de magnetostricção das amostras $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$	157

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%at.	Percentual atômico
CCC	Rede cúbica de corpo centrado
DC	Direct Current (corrente contínua)
DRX	Difração de raios X
EDS/EDX	Energy Dispersive Spectroscopy
ERE	Elétrons retroespalhados
GPIB	General Purpose Interface Bus
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
P.I.	Proportional/Integral
ppm	Parte por milhão ($1 \text{ ppm} = 1/10^6$)
PPMS	Physical Properties Measurements System
TCC	Rede tetragonal de corpo centrado
u.a.	Unidade arbitrária
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
%vol.	Fração volumétrica
VTI	Variable temperature insert

LISTA DE SÍMBOLOS

λ_L	Magnetostricção linear longitudinal
λ_T	Magnetostricção linear transversal
λ_S	Magnetostricção de saturação
M	Magnetização
M_S	Magnetização de saturação
$\mu_0 H$	Campo magnético externo aplicado (ou indução magnética)
T_C	Temperatura de Curie
H_C	Campo coercivo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	22
1.2 HISTÓRICO DA LINHA DE PESQUISA NA EEL	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 DEFINIÇÃO DE MAGNETOSTRICÇÃO	26
2.1.1 Magnetostricção espontânea em materiais isotrópicos	27
2.1.2 Magnetostricção induzida por campo	28
2.1.3 Magnetostricção de saturação	30
2.1.4 Magnetostricção em materiais anisotrópicos	31
2.1.5 Magnetostricção em materiais policristalinos	33
2.2 ORIGEM DA MAGNETOSTRICÇÃO	33
2.3 MAGNETIZAÇÃO E MAGNETOSTRICÇÃO	35
2.4 ACOPLAMENTO MAGNETOELÁSTICO	39
2.5 MEDIDA DA MAGNETOSTRICÇÃO	41
2.6 MATERIAIS MAGNETOSTRICTIVOS	42
2.6.1 Terfenol e Terfenol-D	43
2.6.2 Vidros metálicos	44
2.6.3 Ferritas	44
2.6.4 Ligas binárias Fe-Ga e Fe-Al	45
2.6.4.1 Relações de fase em ligas Fe-Ga e Fe-Al	51
2.6.4.2 Ligas $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ do Tipo I	57
2.6.4.3 Ligas $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ do Tipo Misto	59
2.6.4.4 Ligas $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ do Tipo II	60
2.6.4.5 Origem do aumento da magnetostricção do Fe	61
2.6.5 Ligas ternárias Fe-Ga-X (X = metais de transição)	64
2.6.5.1 Adições ternárias de V, Cr, Mn e Mo (menos elétrons de valência que o Fe) ...	65
2.6.5.2 Adições ternárias de Co, Ni e Rh (mais elétrons de valência que o Fe)	67
2.6.5.3 Adições ternárias de Al e Sn	68
2.6.5.4 Adições ternárias em ligas Fe-Ga policristalinas	69
2.6.6 Ligas ternárias Fe-Ga-Y e Fe-Al-Y (Y = C, B e N)	70
2.6.6.1 Propriedades magnetostrictivas	70
2.6.6.2 Propriedades mecânicas	74

2.7 APLICAÇÕES DOS MATERIAIS MAGNETOSTRICTIVOS	78
2.7.1 Atuadores	78
2.7.2 Sensores	79
2.7.3 Aproveitadores de energia	80
3 MATERIAIS E MÉTODOS	83
3.1 PRODUÇÃO DAS LIGAS E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS	83
3.1.1 Limpeza, pesagem e fusão dos componentes	85
3.1.2 Corte dos lingotes	88
3.1.3 Preparação metalográfica	89
3.1.4 Produção das amostras por solidificação rápida	90
3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	91
3.2.1 Microscopia óptica e eletrônica de varredura	91
3.2.2 Microanálise composicional por EDS	92
3.2.3 Análise digital de imagens	92
3.2.4 Medida de dureza	93
3.2.5 Difração de raios X	93
3.2.6 Identificação das fases e refinamento de estrutura	94
3.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	94
3.3.1 Características das amostras	94
3.3.2 Medida de magnetostricção	95
3.3.2.1 Dilatômetro de capacitância	95
3.3.2.2 Sistema de medida da EEL/USP e condições de medida	97
3.3.2.3 Sistema de medida do IFP/TUD e condições de medida	101
3.3.2.4 Programas computacionais	101
3.3.2.5 Cálculo da magnetostricção	103
3.3.3 Medida de magnetização	104
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
4.1 ANÁLISE DAS PERDAS DE MASSA	105
4.2 EFEITO DAS ADIÇÕES DE B NA LIGA Fe ₈₀ Al ₂₀	107
4.2.1 Efeito na microestrutura	107
4.2.2 Efeito na magnetostricção	115
4.3 EFEITO DAS ADIÇÕES DE B NA LIGA Fe ₈₀ Ga ₂₀	131
4.3.1 Efeito na microestrutura	131
4.3.2 Efeito na magnetostricção	138

4.4 EFEITO DAS ADIÇÕES DE B NA LIGA $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	147
4.4.1 Efeito na microestrutura	147
4.4.2 Efeito na magnetostricção	154
5 CONCLUSÃO	164
REFERÊNCIAS	166
APÊNDICES	178

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da década de 2000, as ligas dos sistemas Fe-Ga e Fe-Al têm sido cada vez mais estudadas por apresentarem a rara combinação de elevada magnetostricção, boas propriedades mecânicas e baixo custo associado. O crescente interesse nesta nova classe de materiais magnetostrictivos estruturais se deve a extensa gama de possíveis aplicações, sendo as principais em sensores, atuadores e aproveitadores de energia.

A magnetostricção da liga Fe-Ga (ou Galfenol) nas direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$ (λ_{100}) pode atingir valores superiores a 400 ppm¹ (ou 400×10^{-6}) em monocristais e 275 ppm em policristais altamente texturizados (CLARK *et al.*, 2007). Já na liga Fe-Al, a magnetostricção pode atingir 190 ppm nas direções $\langle 100 \rangle$ em monocristais e cerca de 100 ppm em policristais texturizados (CLARK *et al.*, 2008). A título de comparação, o Fe puro apresenta magnetostricção de 20 ppm em monocristais nas direções $\langle 100 \rangle$ e cerca de -4 ppm na direção paralela à direção de medida da deformação em policristais. Foram propostas várias possíveis explicações para o aumento significativo da magnetostricção do Fe pela adição de um elemento não magnético. Uma explicação assume a relaxação elástica como fonte do aumento da magnetostricção. Outra explicação, neste caso considerada intrínseca, se baseia na formação de pares Ga-Ga ou Al-Al ao longo da família de direções $\langle 100 \rangle$ da rede cúbica desordenada (A2). Estes pares atuam como defeitos ocasionando a distorção da rede (MEHMOOD *et al.*, 2010; WUTTIG; DAI; CULLEN, 2002). Foi suposto que a existência destes pares gera uma tendência da estrutura A2 em se transformar localmente em uma estrutura tetragonal sob a aplicação de um campo magnético (MUDIVARTHI *et al.*, 2010). Entretanto, através de cálculos de primeiros princípios, Bormio-Nunes e Paduani (2011) concluíram que o aumento da magnetostricção se deve a perda da simetria local dos átomos de Fe ao redor dos pares Ga-Ga, levando a formação de orbitais altamente direcionais e, conseqüentemente, a um maior acoplamento spin-órbita e maior anisotropia magnetocristalina. Em um modelo termodinâmico proposto por Wuttig e seus colaboradores (2002), foi previsto um aumento da magnetostricção de saturação com o aumento do número dos pares. No entanto, quando a proporção de soluto é continuamente aumentada, as fases ordenadas D0₃ (α'''), L1₂ (Fe₃Ga α) e B2 (α') começam a se formar em maior proporção, reduzindo o número de

¹ Em porcentagem de deformação, equivale, por exemplo, à deformação de 40 cm em uma barra de 1 km.

pares atômicos e, portanto, o número de defeitos na rede (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Lograsso e seus colaboradores (2003) sugeriram que a redução da magnetostricção da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ ², associada ao resfriamento lento a partir de elevadas temperaturas, resulta do ordenamento de longo alcance do Ga na super-rede D0_3 . Portanto, a presença da fase desordenada A2 favorece a elevada magnetostricção nestas ligas, enquanto que a magnetostricção diminui quando a fase A2 coexiste com a fase ordenada D0_3 .

O resfriamento rápido da liga a partir de elevadas temperaturas foi reportado como um método para suprimir a formação das fases ordenadas, resultando no aumento da magnetostricção (BASUMATARY *et al.*, 2010). Recentemente, uma extensa pesquisa foi conduzida para avaliar o efeito da adição ternária de elementos de transição na estabilidade da fase D0_3 e na magnetostricção das ligas Fe-Ga. Entretanto, concluiu-se que a maioria destes elementos aumenta a estabilidade desta fase, contribuindo para a redução da magnetostricção (RESTORFF *et al.*, 2002; SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Ainda no contexto da pesquisa de ligas ternárias, Clark *et al.* (2007), investigando o efeito da adição de diversos elementos à liga Fe-Ga, observaram que a única adição que resultou em um aumento da magnetostricção foi a adição de carbono. Eles reportaram que adições de pequenas quantidades de C (0,07 a 0,14% at.) aumentaram a magnetostricção das ligas Fe-Ga resfriadas lentamente para valores comparáveis aos das ligas resfriadas rapidamente. Foi sugerido que a adição de C e, possivelmente outros átomos pequenos, tais como o B e o N, poderia ter um efeito oposto ao dos metais de transição, produzindo o mesmo efeito benéfico do resfriamento rápido na liga binária. Estes átomos entrariam nos interstícios octaédricos da rede CCC do $\text{Fe}\alpha$ inibindo o ordenamento para a estrutura D0_3 . Além disso, a incorporação destes elementos poderia gerar distorções tetragonais dentro da rede do Fe, as quais podem contribuir para o aumento do acoplamento magnetoelástico – a interação entre as propriedades magnética e elástica. De fato, uma vez que os parâmetros de rede da fase A2 aumentam com a concentração de átomos de soluto substitucionais maiores que o Fe (caso do Al e do Ga), isto irá, por sua vez, aumentar o raio dos sítios octaédricos através de toda a faixa de composição, favorecendo a ocupação preferencial destes sítios. Além disso, como os átomos pequenos são maiores que um sítio octaédrico

² Em praticamente todo este trabalho, foi adotada esta notação para representar uma liga Fe-20%at.Ga.

do $\text{Fe}\alpha$, eles são conhecidos por produzir uma distorção tetragonal (HUANG *et al.*, 2008, 2010).

As ligas Fe-Ga e Fe-Al possuem diagramas de fase similares e uma tendência análoga do comportamento magnetostrictivo, alcançando um máximo em cerca de 20% at. de Al ou Ga (em ambas as ligas) e um segundo máximo em cerca de 28% at. de Ga (somente na liga Fe-Ga), conforme será mostrado na próxima seção.

A exploração das ligas ternárias à base de Fe-Ga e Fe-Al continua a ser importante, com grande motivação para melhorar as propriedades magnéticas e mecânicas destes materiais.

O B é um metalóide bem conhecido e amplamente utilizado para melhorar as propriedades magnéticas de ligas magneticamente macias, tal como a liga Fe-Co. A adição de B em Fe-Co causa o refinamento dos grãos e, conseqüentemente, a diminuição da coercividade e da anisotropia magnetocristalina (tendência de magnetização preferencial ao longo de certas direções cristalográficas) (LOU *et al.*, 2007). Além disso, pequenas adições deste elemento também são conhecidas por suprimir a propensão à fratura no contorno de grão devido a sua segregação nesta região em várias ligas, tais como Fe-Al, Fe-Co-2V, Ni-Al, Ti-6Al-4V, aços ao Cr-Mo, etc. (NA *et al.*, 2008).

Estudos prévios de adições de B em ligas Fe-Ga policristalinas já mostraram que o B pode ter um efeito benéfico na magnetostricção. O B também tem a tendência de amorfizar ligas. Kubota e Inoue (2004) investigaram a magnetostricção de ligas amorfas e cristalizadas com composição $(\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18})_{0,85}\text{B}_{15}$. Seus resultados indicaram que a liga Fe-Ga-B cristalizada teve maior magnetostricção que a mesma liga amorfa, presumidamente devido à precipitação da solução sólida A2 com elevada concentração de Ga a partir da fase amorfa. Em um trabalho posterior, Gong *et al.* (2006) investigaram o efeito da adição de B na magnetostricção de ligas com composição $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-0,01y}\text{B}_y$ para $y = 0$ até 20 (em percentagem atômica). Seus resultados mostraram que as ligas Fe-Ga-B têm valores de magnetostricção ainda maiores em baixas concentrações de B, exibindo um pico em torno de 1% at. nas amostras resfriadas lentamente. A partir daí, outros trabalhos foram publicados e uma pesquisa das propriedades mecânicas e de fratura destas ligas também foi conduzida. Neste contexto, Li *et al.* (2009, 2010) mostraram que o B aumenta o limite de resistência e melhora a ductilidade das ligas $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,995}\text{B}_{0,5}$ e $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,99}\text{B}_1$ em comparação com a liga binária $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$. Os resultados mostraram que o modo de fratura mudou de intergranular (frágil) na liga binária para transgranular (mais dúctil) nas ligas ternárias com B. De fato, o B tem tendência de segregação nos contornos de grão e por isso

é amplamente utilizado na tentativa de melhorar a tenacidade de compostos intermetálicos. Ele aumenta a coesão dos contornos de grão e a mobilidade de discordâncias, promovendo a extensão do escorregamento das discordâncias (deformação plástica) e a diminuição da tensão local. Além disso, os grãos são refinados, levando ao aumento da área dos contornos, o que causa a elevação da resistência à propagação de trincas. As trincas interrompem a sua propagação ou mudam a sua direção devido as diferentes orientações entre os grãos, ao invés de formar uma nova trinca (LI *et al.*, 2009, 2010). Estes benefícios ocasionados pela adição de B possibilitariam o desenvolvimento de dispositivos mais robustos, expandindo a sua aplicação em ambientes severos e propensos a choques. Além disso, o B poderia aumentar a habilidade das ligas para serem conformadas em várias formas e configurações, através de diferentes processamentos mecânicos, sem a perda da performance magnética ao final.

1.1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

A finalidade da pesquisa recente de adição de um terceiro elemento às ligas Fe-Ga e Fe-Al tem sido a de melhorar as suas propriedades mecânicas e magnéticas – principalmente a magnetostricção – para torná-las mais atraentes para aplicações. Tal como em outros trabalhos exploratórios, o propósito primário desta tese foi o de avaliar o efeito da adição do B na magnetostricção destas ligas, porém, com boa expectativa de melhorar esta propriedade, baseada principalmente na possibilidade de inibir a formação da fase DO_3 e/ou de aumentar a distorção tetragonal da rede.

Monocristais de ligas magnetostrictivas exibem maior magnetostricção, porém consomem mais tempo de fabricação e são mais caros que os policristais. Por esse motivo, nos últimos anos muitos pesquisadores focaram seus estudos em materiais policristalinos, frequentemente produzidos por diferentes técnicas de processamento, tais como, solidificação direcional, solidificação rápida, laminação seguida de recozimento para recristalização, deposição de filmes, etc.

Neste contexto, os principais objetivos do presente trabalho foram:

1. Avaliar o efeito das adições de B na magnetostricção de ligas policristalinas dos sistemas Fe-Al e Fe-Ga.
2. Comparar a magnetostricção das ligas brutas e solidificadas rapidamente entre si e com os dados das ligas binárias da literatura;
3. Avaliar a dependência da magnetostricção das ligas em relação à temperatura;
4. Caracterizar a microestrutura e tentar obter alguma relação com o comportamento magnetostrictivo.

Para se atingir estes objetivos, foi necessário:

1. Produzir amostras de ligas policristalinas brutas com as composições $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$, $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ e $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$ para $y = 0; 0,5, 1,0; 1,5$ e $2,0$ (%at.);
2. Produzir as mesmas amostras pela técnica de solidificação rápida “splat cooling”;
3. Desenvolver um método adequado para medir amostras finas (solidificadas rapidamente) por dilatometria de capacitância;
4. Desenvolver um programa computacional para o controle e aquisição de dados dos instrumentos do novo sistema de medida de magnetostricção adquirido.

1.2 HISTÓRICO DA LINHA DE PESQUISA NA EEL

A Prof.^a Dr.^a Cristina Bórmio Nunes iniciou o estudo da magnetostricção e dos materiais magnetostrictivos no DEMAR em 2004, após ter concluído o seu pós-doutoramento na Universidade Técnica de Viena (TU-Wien), Áustria, onde trabalhou nesta linha de pesquisa com o grupo do Prof. Dr. Roland Grössinger e Prof.^a Dr.^a Reiko Sato Turtelli. Até hoje (2012) são raros os grupos que realizam medidas e estudos de magnetostricção no Brasil. As primeiras medidas realizadas no DEMAR ocorreram em 2007, logo após a compra do dilatômetro de capacitância desenvolvido por Rotter *et al.* (1998) da TU-Wien. Para isso, o grupo da Prof.^a Cristina projetou e construiu um suporte para a adaptação deste dilatômetro ao sistema Maglab da Oxford, que possui magneto supercondutor e possibilita a aplicação de campo de até 9 T. Entretanto, as medidas neste sistema foram bastante limitadas pela indisponibilidade de He líquido, já que a liquefatora de He existente no DEMAR encontrava-se danificada e inoperante, sendo necessário o pedido de compra deste líquido criogênico via projeto. Outro fator limitante foi o longo período de espera necessário para a realização de cada medida, pois devido à obstrução permanente da válvula capilar da câmara de temperatura variável (VTI) do Maglab, a estabilização da temperatura tornou-se um processo bastante lento e de difícil controle. Foi então que em 2008 a Prof.^a Cristina elaborou um projeto requisitando recursos junto à FAPESP para a compra de um eletroímã refrigerado a água, pois isto tornaria as medidas de magnetostricção em temperatura ambiente independentes da disponibilidade de He, e assim, daria dinâmica a nossa linha de estudo. Ela também solicitou neste projeto recursos para a compra de uma fonte de alimentação, um gaussímetro e um refrigerador para o sistema. Após estes recursos serem concedidos, faltava somente definir um espaço adequado para a instalação dos equipamentos. Então, a Prof.^a Cristina utilizou recursos de um projeto com a CPFL/FUSP, do qual ela é membro, para a construção de um laboratório próprio para a instalação do novo sistema de medida. O laboratório e o eletroímã tornaram-se operacionais em 2010 e, desde então, vem possibilitando a realização de medidas de magnetostricção em temperatura ambiente com campos de até 1 T, o que é suficiente para os nossos propósitos iniciais, já que trabalhamos com materiais magneticamente macios. Para este sistema, nosso grupo também projetou e construiu um suporte para o dilatômetro e uma câmara para abrigar o suporte, visando manter as características do ambiente de medida constantes.

Atualmente, nosso grupo mantém colaboração com o Prof. Dr. Roland Grössinger e seu grupo de pesquisa da TU-Wien, e também com o Prof. Dr. Michael Löwenhaupt e o Dr. Mathias Dörr do Instituto de Física do Estado Sólido (IFP) da Universidade Técnica de Dresden (TUD), na Alemanha, instituto no qual realizei um intercâmbio científico de seis meses.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÃO DE MAGNETOSTRICÇÃO

A *magnetostricção*³ 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, tais como a susceptibilidade e a magnetização, com a aplicação de uma tensão mecânica (SRISUKHUMBOWORNCHAI; GURUSWAMY, 2002).

O fenômeno da magnetostricção foi descoberto por *James Prescott Joule*, que em 1842 demonstrou sua existência medindo as mudanças de comprimento em uma barra de ferro quando submetidas a fracos campos magnéticos (GIBBS, 1992). O fenômeno recíproco foi observado mais tarde, em 1865, pelo italiano *Emilio Villari*, e passou a ser conhecido também como *efeito Villari*.

Do ponto de vista fenomenológico, há de fato dois principais tipos de magnetostricção a considerar: a *magnetostricção espontânea* ocasionada pelo ordenamento dos momentos magnéticos em domínios na temperatura de Curie, e a *magnetostricção induzida por campo*, ocasionada pela reorientação dos momentos magnéticos na direção de um campo magnético externo (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998). Em ambos os casos, a magnetostricção é definida como:

$$\lambda = \frac{\Delta L}{L} \quad (2.1)$$

onde L é comprimento, ΔL é a variação linear deste comprimento e λ a deformação efetiva do material.

³ Também chamada por alguns autores de *magnetoestricção* ou *magnetostricção*.

2.1.1 Magnetostricção espontânea em materiais isotrópicos

Quando um material ferromagnético é resfriado através de sua temperatura de Curie, ele passa pela transição do estado paramagnético, onde os momentos magnéticos estão desordenados (Figura 2.1 (a)), para o ferromagnético ordenado (Figura 2.1 (b)). Os momentos magnéticos são orientados aleatoriamente no estado paramagnético. Na transição para o estado ferromagnético, os momentos ordenam-se em volumes contendo um grande número de átomos (tipicamente 10^{12} - 10^{18}). Estes volumes em que todos os momentos estão alinhados são denominados *domínios magnéticos* (representados por elipses na Figura 2.1 (b) e (c)). A direção da magnetização espontânea (M_e) varia de domínio para domínio em todo o material de maneira que a magnetização resultante é nula (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998).

A transição para o estado ferromagnético é acompanhada por uma mudança de forma, que é conhecida como magnetostricção espontânea (λ_0) (ou magnetostricção de troca) (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998).

Figura 2.1 – Desenho esquemático ilustrando a magnetostricção no: (a) estado paramagnético, (b) estado ferromagnético desmagnetizado e (c) ferromagnético magnetizado até a saturação, adaptado de Jiles (1998).

Para o caso de um material isotrópico – na prática, uma liga amorfa ou um policristal não texturizado – 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 de acordo com a relação:

$$e(\theta) = e \cos^2 \theta \quad (2.2)$$

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

$$\lambda_0 = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} e \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta = \frac{e}{3} \quad (2.3)$$

Esta é então a magnetostricção 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 (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998).

2.1.2 Magnetostricção induzida por campo

A magnetização de um material ferromagnético é, em aproximadamente todos os casos, acompanhada por uma pequena mudança de dimensões (da ordem de 10^{-5} a 10^{-6}). A tal mudança dimensional acompanhando a magnetização é conhecida como *magnetostricção induzida por campo* ou *magnetostricção de Joule* ou simplesmente *magnetostricção* e é o aspecto mais importante das propriedades magnetostrictivas para o cientista ou engenheiro de materiais. Em geral, a magnetostricção refere-se a qualquer mudança de dimensão ou volume durante a aplicação de um campo magnético (CHEN, 1986). Isto inclui os seguintes 3 tipos:

1. *Magnetostricção longitudinal* (λ_L) – mudança em comprimento na direção do campo magnético aplicado (CHEN, 1986):

$$\lambda_L = \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_L \quad (2.4)$$

2. *Magnetostricção transversal* (λ_T) – mudança dimensional na direção perpendicular à direção do campo aplicado (CHEN, 1986):

$$\lambda_T = \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_T \quad (2.5)$$

3. *Magnetostricção volumétrica ou forçada ou efeito magnetovolumétrico* (ω) – mudança do volume com o campo aplicado (CHEN, 1986):

$$\omega = \frac{\Delta V}{V} \quad (2.6)$$

As magnetostricções longitudinal e transversal constituem a chamada *magnetostricção 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 magnetostricção transversal é assumida como sendo igual a $-\lambda/2$ em todas as direções normais ao campo aplicado. Há uma origem de magnetostricção volumétrica que se manifesta quando o campo aplicado é elevado após magnetização de saturação ter sido atingida, ela é chamada de *magnetostricção forçada* (CHEN, 1986) e será apresentada em mais detalhes na subseção 2.3.

Apesar das pequenas magnitudes da magnetostricção na maioria dos casos, este fenômeno é de grande importância, tanto para aplicações como para pesquisa fundamental e, portanto, merece ser explorado. Por exemplo, a magnetostricção é um transtorno em transformadores porque contribui para a vibração e para o ruído dos circuitos magnéticos sobre indução variável. Neste caso, materiais magnéticos com magnetostricção nula ou muito pequena são de maior interesse, pois minimizam este efeito (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005). Já para aplicações em sensores e atuadores, são de

grande interesse materiais que apresentam elevada magnetostricção, preferencialmente em campos magnéticos baixos.

2.1.3 Magnetostricção de saturação

Quando um campo magnético é aplicado, os domínios giram e tornam-se alinhados na direção paralela ou perpendicular a ele, dependendo do material exibir magnetostricção positiva ou negativa. Assumindo magnetostricção positiva, os domínios irão girar para a direção do campo, conforme representado pela Figura 2.1 (c). Próximo à saturação será um único domínio e a deformação total será e . Então, a magnetostricção de saturação (λ_s) disponível (Figura 2.1 (c)) é dada pela diferença entre e e λ_0 (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998):

$$\lambda_s = e - \lambda_0 = \frac{2}{3} e \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 é útil porque fornece uma maneira de determinar a magnetostricção total e de um material pela medida da magnetostricção de saturação λ_s .

Assumindo, novamente por simplicidade, um material isotrópico, a magnetostricção de saturação em um ângulo θ com a direção do campo é dada por (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998):

$$\lambda_s(\theta) = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (2.8)$$

onde $\lambda_s(\theta)$ é a magnetostricção de saturação em um ângulo qualquer θ com o campo magnético e λ_s é a magnetostricção de saturação ao longo da direção do campo aplicado. A magnetostricção de saturação total é então calculada pela diferença entre a magnetostricção máxima quando o campo magnético é paralelo à direção de medida ($\theta = 0^\circ$, λ_L) e a magnetostricção máxima quando o campo magnético é perpendicular (ou transversal) a

direção de medida ($\theta = 90^\circ$, λ_T). A subtração da Equação 2.8 para $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$, resulta em (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998):

$$\lambda_L - \lambda_T = \lambda_S + \frac{\lambda_S}{2} = \frac{3}{2}\lambda_S = e \quad (2.9)$$

Portanto, a medida das magnetostricções longitudinal e transversal torna possível o cálculo da magnetostricção de saturação máxima $(3/2)\lambda_S$, que é a máxima mudança de comprimento que ocorre quando o material é magnetizado. A magnetostricção $(3/2)\lambda_S$ é uma propriedade intrínseca do material, ao contrário de λ_L e λ_T que dependem da microestrutura. O λ_S é o efeito magnetostrictivo de maior importância prática.

A diferença entre λ_L e λ_T será frequentemente calculada no presente trabalho, pois ela possibilita uma comparação mais confiável entre as diversas amostras.

2.1.4 Magnetostricção em materiais anisotrópicos

A *anisotropia* de uma propriedade física ou química de um determinado material significa que ele exibe diferentes valores da propriedade em diferentes direções. Em materiais ferromagnéticos cristalinos, os momentos magnéticos geralmente se organizam em direções cristalográficas preferenciais, denominadas *direções de fácil magnetização*. Este fenômeno é chamado de *anisotropia magnetocristalina* (DAPINO, 2002) e, a diferença de energia entre a magnetização do cristal ao longo de suas direções de fácil e de difícil magnetização é chamada de *energia anisotrópica magnetocristalina* (COEY, 2010). Esta dificuldade de rotação dos momentos magnéticos atômicos devido à anisotropia cristalina é que possibilita a retenção da magnetização em certos materiais. A anisotropia é também a razão pela qual os domínios magnéticos de um material ferromagnético tornam-se magnetizados em certas direções quando este é resfriado abaixo de sua temperatura de Curie (FARIA; LIMA, 2005). A origem dessa anisotropia vem de interações eletrostáticas dos orbitais com o potencial criado pelos átomos do cristal e interações de dipolo-dipolo. Estas interações não serão abordadas nesta tese, mas explicações podem ser encontradas no livro de Coey (2010) e em diversos outros livros textos sobre magnetismo. Para o Fe, as

direções de fácil magnetização são as da família $\langle 100 \rangle$ (arestas do cubo), e as direções de difícil magnetização são as da família $\langle 111 \rangle$ (diagonais do cubo). Já para o Ni é o contrário, as direções fáceis são as da família $\langle 111 \rangle$ e as direções difíceis as da família $\langle 100 \rangle$. O Co e seus compostos intermetálicos, tal como o YCo_5 , têm o eixo $[001]$ do cristal hexagonal como a única direção fácil (COEY, 2010).

Assim, a magnetostricção também precisa ser definida em relação ao eixo do cristal ao longo do qual a magnetização se encontra (JILES, 1998).

As magnetostricções ou deformações espontâneas são definidas ao longo de cada uma das direções principais do cristal. Para materiais com estrutura cristalina cúbica existem duas magnetostricções independentes, λ_{100} e λ_{111} . A magnetostricção de saturação em materiais monocristalinos cúbicos em uma determinada direção é então dada por uma versão generalizada da equação para materiais isotrópicos (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998):

$$\lambda_s = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \quad (2.10)$$

onde λ_{100} é a magnetostricção de saturação medida ao longo de uma das direções da família $\langle 100 \rangle$ e λ_{111} é a magnetostricção de saturação medida ao longo de uma das direções da família $\langle 111 \rangle$. A deformação total ao longo destas direções é $e_{100} = (3/2)\lambda_{100}$ e $e_{111} = (3/2)\lambda_{111}$.

Nesta equação, α_i ($i = 1, 2, 3$) são os cossenos dos ângulos entre o campo aplicado e as três direções do cristal cúbico e, β_i são os cossenos dos ângulos entre deformação e as três direções do cristal cúbico. Geralmente, nós desejamos saber a deformação máxima na mesma direção do campo ($\alpha_i = \beta_i$), neste caso, a Equação 2.10 se reduz a (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998):

$$\lambda_s = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad (2.11)$$

As Equações 2.10 e 2.11 se aplicam a um único domínio. No estado saturado, todo o material consiste de um único domínio cuja magnetização de saturação M_s está alinhada na direção paralela ao campo aplicado. Assim como no caso dos materiais isotrópicos, as

duas magnetostricções λ_{100} e λ_{111} podem ser determinadas pela magnetostricção de saturação ao longo das direções de interesse e depois em ângulos retos. A diferença de deformação permanece $(3/2)\lambda_{100}$ e $(3/2)\lambda_{111}$ dependendo da direção escolhida (DAPINO, 1999, 2002; JILES, 1998).

2.1.5 Magnetostricção em materiais policristalinos

Os monocristais são muito úteis na pesquisa fundamental para a caracterização das propriedades intrínsecas dos materiais. Entretanto, a maioria dos materiais é usada na indústria como policristais, devido principalmente ao menor custo e tempo de produção em comparação com os monocristais. O modo correto de se calcular a magnetostricção de materiais policristalinos é tratar o efeito como uma média do efeito dos grãos individuais (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005). Em um material policristalino cúbico aleatoriamente orientado (sem orientação preferencial), a magnetostricção de saturação média é dada por:

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \quad (2.12)$$

A Equação 2.12 é frequentemente usada para correlacionar dados de magnetostricção de monocristais com os obtidos para amostras policristalinas (JILES, 1998).

2.2 ORIGEM DA MAGNETOSTRICÇÃO

A interação de troca (ou acoplamento spin-spin), que mantém spins vizinhos paralelos (ou antiparalelos) um aos outros dentro dos átomos é uma interação forte. Entretanto, esta 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, ou seja, a

interação de troca é uma interação de curto alcance que independe da variação espacial das propriedades magnéticas (DAPINO, 1999, 2002).

Uma vez que a *magnetostricção* e a *anisotropia magnetocristalina* são propriedades direcionais intrínsecas de materiais ferromagnéticos, é razoável assumir que ambos os fenômenos compartilhem uma origem comum. De fato, alguns autores mostraram que a magnetostricção calculada com base no modelo do *acoplamento spin-órbita* concorda com os resultados experimentais (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 2.2). 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 deslocar o sistema de spins de um domínio para longe de sua orientação preferencial é a energia requerida para superar o acoplamento spin-órbita (DAPINO, 1999, 2002).

Figura 2.2 – Alinhamento do momento magnético do spin e orbital com um campo magnético externo, adaptado de Dapino (1999, 2002).

O acoplamento spin-órbita é fraco na maioria dos materiais ferromagnéticos, o que é evidenciado pelo fato de que um campo moderado já é suficiente para girar os spins. Alguns metais de terras-raras magnéticos possuem uma forte interação spin-órbita, de modo que, quando um campo magnético movimenta os spins, as órbitas também movimentam, resultando em uma considerável magnetostricção (DAPINO, 1999, 2002).

A maior deformação observada em elementos terras-raras é consequência de uma forte anisotropia magnética. A rede cristalina se deforma significativamente para minimizar a energia anisotrópica do material, o que se traduz em uma magnetostricção mensurável (DAPINO, 1999, 2002).

2.3 MAGNETIZAÇÃO E MAGNETOSTRICÇÃO

Dapino (1999, 2002) descreve a conexão entre a magnetostricção e a magnetização considerando as rotações dos momentos magnéticos no plano $(1\bar{1}0)$ de um cristal de $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$ (Terfenol-D), tal como o descrito pela na Figura 2.3. Esta é uma suposição simplificada, uma vez que em materiais reais as rotações ocorrem em todas as três dimensões.

Figura 2.3 – Orientações cristalográficas em um cristal de Terfenol-D (DAPINO, 1999, 2002).

O material está inicialmente desmagnetizado, assim, a soma vetorial de todas as magnetizações dos domínios é nula, tal como mostrado na Figura 2.4 (a), e representado pela origem dos gráficos na Figura 2.5. 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 2.5 (a). A magnetostricção correspondente é mostrada na Figura 2.5 (b).

Figura 2.4 – Processo de deslocamento de paredes de domínios e rotação dos momentos magnéticos em um cristal de Terfenol-D, adaptado de Dapino (1999, 2002).

Figura 2.5 – Curva qualitativa de: (a) Magnetização versus campo magnético e (b) magnetostricção versus campo magnético, adaptado de Dapino (1999).

Com baixas intensidades de campo magnético, região I nas Figuras 2.5 (a) e (b), os domínios cujos momentos estão alinhados favoravelmente em relação ao campo crescem consumindo os domínios com momentos alinhados desfavoravelmente, conforme mostra a Figura 2.4 (b).

Com moderadas intensidades de campo (região II), um segundo mecanismo torna-se significativo, 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 $\langle 111 \rangle$ 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 $19,5^\circ$ com esta direção. A energia do campo nesta região é suficiente para superar a energia anisotrópica magnetocristalina (ver subseção 2.1.4) e a rotação ocorre abruptamente, dando origem à mudança de comportamento observada na magnetização e magnetostricção na Figura 2.5. O campo necessário para esta rotação abrupta acontecer é conhecido como *campo crítico*.

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. É dito que o material atingiu a *magnetização de saturação técnica*, que corresponde ao valor da *magnetostricção de saturação* λ_s . Entretanto, se o campo magnético é aumentado ainda mais, a magnetostricção continua a crescer lentamente, ocasionando a chamada *magnetostricção 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 magnetostricção forçada (JILES, 1998). Em termos gerais, a magnetostricção forçada é de pouca relevância para aplicações em engenharia, dado os altos valores de campo envolvidos para atingi-la.

A Figura 2.6 ilustra a relação entre a magnetização e a magnetostricção longitudinal para o Fe puro policristalino. Com um crescente, mas ainda pequeno campo magnético, tem-se a predominância do mecanismo de deslocamento de paredes de domínios de 90° , 71° e 109° (região I). Em campos mais elevados, passa a predominar o mecanismo de rotação dos momentos magnéticos para uma das direções de fácil magnetização $\langle 100 \rangle$ que seja mais próxima da direção do campo aplicado (região II), o que é associado a constante λ_{100} , portanto, há uma magnetostricção positiva e máxima. Quando a saturação se aproxima, os momentos são forçados a se alinhar na direção do campo (região III). Alguns deles irão girar para uma das direções de difícil magnetização $\langle 111 \rangle$. Então, a constante negativa λ_{111} passa a contribuir e a magnetostricção torna-se negativa (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHELENKER, 2005). Se o campo magnético é elevado acima da saturação (região III), ocorre uma mudança no volume do material, que corresponde a magnetostricção volumétrica ou forçada, conforme discutido anteriormente.

Figura 2.6 – Magnetização e magnetostricção do Fe policristalino, adaptado de Chen (1986).

Descrição similar é feita no artigo de revisão de Atulasimha e Flatau (2011) para explicar o comportamento de ligas Fe-Ga magnetizadas em uma dada direção. Tal como no Fe puro, na região II os momentos giram para uma das direções da família $\langle 100 \rangle$, isto é, uma das direções de fácil magnetização do cristal cúbico que seja mais próxima da direção do campo aplicado. Entretanto, em ligas Fe-Ga policristalinas, a magnetostricção longitudinal é positiva em qualquer intensidade de campo, pois a magnetostricção positiva λ_{100} predomina sobre a magnetostricção λ_{111} , que pode ser negativa ou positiva, dependendo da composição ou fases presentes.

Para campos baixos, as curvas M vs. H e λ vs. H são aproximadamente lineares. Entretanto, uma histerese está sempre presente, principalmente quando os materiais são submetidos a elevados valores de campo magnéticos. Esta histerese é atribuída a um impedimento ao movimento das paredes dos domínios por pontos de aprisionamento (defeitos), tal como ocorre quando as paredes se movem através de maclas e contornos de grão (DAPINO, 2002).

A curva λ vs. H é a característica mais importante da magnetostricção de um material. Em outras palavras, ela caracteriza um material magnetostrictivo (JILES, 1998). Entretanto, as variações de λ com H dependem muito do material, do processamento e da microestrutura, de modo que não é possível dar uma fórmula empírica geral para a relação da magnetostricção com o campo magnético. Isto já fica evidente quando se comparam as

curvas de λ vs. H dos metais magnéticos Fe, Co e Ni policristalinos e de suas ligas, pois elas exibem comportamentos magnetostrictivos bastante diferentes entre si. Por exemplo, a curva de magnetostricção do Fe se inicia positiva e se torna negativa com o aumento de H . Já a curva do Ni permanece sempre negativa com o aumento de H até a saturação. Estes diferentes comportamentos são mostrados na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Magnetostricção dos metais ferromagnéticos e de algumas de suas ligas, adaptado de Lee (1955).

2.4 ACOPLAMENTO MAGNETOELÁSTICO

A magnetostricção é governada por um processo de transformação de energia conhecido como acoplamento magnetoelástico (ou magnetomecânico), que é intrinsecamente bidirecional, ou seja, é o processo em que a energia magnética é convertida em energia mecânica e, reciprocamente, a energia mecânica é convertida em energia magnética. Um modelo piezomagnético, análogo ao aplicado aos materiais piezoelétricos, tem provado ser útil aos materiais magnetostrictivos (DAPINO, 2002). Este modelo é discutido brevemente a seguir.

A deformação total ε dos materiais magnetostrictivos resulta de duas contribuições:

- (1) da magnetostricção λ produzida pela movimentação dos domínios e rotação dos momentos magnéticos quando eles se alinham com o campo externo;
- (2) e de uma componente puramente elástica $\varepsilon = S\sigma$.

De modo similar, a indução magnética B também consiste de duas contribuições:

- (1) de uma componente magnetoelástica dependente da tensão;
- (2) e da lei magnética constitutiva $B = \mu H$.

Destas considerações, as equações lineares que descrevem a magnetostricção (ou o piezomagnetismo) podem ser escritas conforme se segue:

$$\varepsilon = \sigma \cdot S_H + H \cdot d \quad (2.13)$$

$$B = \sigma \cdot d + \mu_\sigma \cdot H \quad (2.14)$$

onde ε é a deformação total, S_H é o inverso do módulo de elasticidade (ou módulo de Young) sob intensidade de campo magnético constante (H), d é o coeficiente piezomagnético, σ é a tensão mecânica, B é a indução magnética e μ_σ é a permeabilidade magnética sob tensão constante σ (DAPINO, 2002). A relação entre os efeitos magnetostrictivos e seus modelos lineares estão representados no ciclo da Figura 2.8.

Figura 2.8 – Inter-relações entre os efeitos magnetostrictivos, adaptado de Eda e Zhou (2002).

A razão entre as constantes fundamentais $k^2 = d^2/(S_H\mu_0)$ para este caso unidimensional fornece uma formulação que tem sido importante para a descrição do coeficiente de acoplamento magnetoelástico k de materiais magnetostrictivos. O coeficiente k representa a fração máxima da energia magnética armazenada que pode ser convertida em energia elástica ou, reciprocamente, a fração máxima da energia elástica armazenada que pode ser convertida em energia magnética. Em outras palavras, ele representa a eficiência da conversão entre as energias magnética e mecânica, de modo que esta eficiência será maior quando o valor de k for mais próximo de 1 (DAPINO, 2002).

De fato, a magnetostricção de Joule e o efeito Villari são apenas dois dos vários efeitos de um fenômeno mais geral. Dentre estes efeitos, também são tecnicamente importantes o *efeito Wiedemann* e seu inverso, o *efeito Matteuci*. O efeito Wiedemann é a torção do material ocasionada por uma magnetização helicoidal (resultante da superposição dos campos magnéticos circunferencial e longitudinal). Já o efeito Matteuci é a mudança da magnetização helicoidal do material submetido à torção (DAE; ZHOU, 2002; DAPINO, 2002). No presente trabalho será estudada somente a *magnetostricção de Joule*, chamada a partir daqui somente de *magnetostricção*.

2.5 MEDIDA DA MAGNETOSTRICÇÃO

A medida da magnetostricção pode ser feita por vários métodos e, evidentemente, todos eles possuem vantagens e desvantagens. Estes métodos podem ser divididos em *microscópicos* e *macroscópicos* (BARCZA, 2006).

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 magnetostricção. Uma vantagem destas técnicas é a obtenção da magnetostricção intrínseca, isto é, da deformação cristalográfica do material, a qual não pode ser exclusivamente detectada pelos métodos macroscópicos. Outra vantagem é a obtenção dos valores de magnetostricção de amostras na forma de pó. A desvantagem é que as medidas frequentemente requerem um rearranjo das configurações físicas do equipamento, o que torna a preparação para a medida muito dispendiosa (BARCZA, 2006). Além disso, como estas técnicas medem apenas o afastamento dos

planos atômicos da rede, elas não consideram a estrutura de defeitos existente no volume dos materiais e, por isso, são menos representativas. Os defeitos cristalinos estão sempre presentes e influenciam significativamente várias propriedades dos materiais, entre elas a expansão térmica e a magnetostricção.

Entre os métodos macroscópicos está a *dilatometria de capacitância*, que é um dos métodos mais sensíveis para a medição de pequenas mudanças no comprimento de sólidos (ROTTER *et al.*, 1998). Teoricamente, por esta técnica é possível resolver mudanças em $\Delta L/L$ de 0,001 ppm. O princípio desta dilatometria consiste na variação da distância entre placas de um capacitor e, conseqüentemente, variação de sua capacitância, que pode ser relacionada com a mudança de comprimento da amostra (BARCZA, 2006).

Outro método macroscópico bastante utilizado para medir magnetostricção é a utilização de *extensômetros* (“*strain gauges*”). Estes sensores detectam a mudança de comprimento através da mudança da resistência elétrica de um material de referência. Para isso, o extensômetro é colado adequadamente sobre a superfície do material a ser medido, de modo que ele sofra uma deformação igual a da superfície na qual está anexado. Um problema desta técnica é que a superfície da amostra em contato com o sensor deve ser bem plana, além disso, esta superfície precisa ter alguns milímetros de comprimento para permitir a colagem do sensor. Outro problema é o fato dos extensômetros serem sensíveis ao campo magnético, sendo necessários procedimentos de compensação para o seu uso (BARCZA, 2006).

A *interferometria* é um método macroscópico óptico utilizado para medir magnetostricção. A mudança na distância entre duas placas ópticas planas resulta em diferentes padrões de interferência. Estes padrões são usados para a determinação do valor da mudança de comprimento (BARCZA, 2006).

2.6 MATERIAIS MAGNETOSTRICTIVOS

Conforme já foi mencionado, o estudo da magnetostricção começou em 1842 com o trabalho de Joule sobre o Fe. Trabalhos subsequentes, avaliando outros materiais, tais como Ni, Co e suas ligas, levaram a numerosas aplicações, incluindo telefones, hidrofones, sonares, buzinas, osciladores e sensores de torque. Durante a Segunda Guerra Mundial, os sonares foram fabricados principalmente com Ni, que exhibe magnetostricção de saturação

de cerca de -50 ppm. Um avanço em materiais magnetostrictivos ocorreu em 1963 quando os maiores valores de magnetostricção conhecidos foram descobertos nos metais terras raras Tb, Dy e Sm. As deformações nestes materiais são da ordem de 10000 ppm, ou três ordens de magnitude maiores do que aquelas do Ni. Entretanto, eles não apresentam magnetostricção em temperatura ambiente devido a sua baixa temperatura de Curie. A limitação da necessidade de temperaturas criogênicas e o fato de que o campo da piezoelectricidade estava ganhando maturidade técnica naquele momento, retardaram o desenvolvimento dos materiais magnetostrictivos (DAPINO, 2002).

2.6.1 Terfenol e Terfenol-D

Somente no início dos anos 1970 é que foi retomada a busca por uma nova classe de materiais magnetostrictivos capazes de operar em temperatura ambiente. Com o objetivo de aumentar a temperatura de Curie, o Tb e o Dy foram combinados com os metais de transição magnéticos Ni, Co e Fe (DAPINO, 2002). Neste estudo, os compostos R-Fe (R = terra-rara) foram os únicos que exibiram um aumento da temperatura de Curie quando a concentração de R aumentava. Consequentemente, valores de magnetostricção gigantes de até 3000 ppm foram atingidos em temperatura ambiente, particularmente no composto TbFe_2 , denominado Terfenol. Entretanto, este composto exibe elevada anisotropia magnetocristalina e requer campos magnéticos elevados para levá-lo a saturação. Em 1975, num laboratório de pesquisas navais dos Estados Unidos, Arthur E. Clark e seus colaboradores descobriram que uma combinação otimizada de Dy e Tb com o Fe resulta em uma anisotropia significativamente menor. Isto levou ao composto $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$ (ou $\text{Tb}_{10}\text{Dy}_{23,3}\text{Fe}_{66,7}$ em %at.), que tem sido disponibilizado comercialmente desde os anos 1980 sob o nome Terfenol-D (Ter = térbio, Fe = ferro, N = “Naval”, O = “Ordnance”, L = “Laboratory”, D = Disprósio) (DAPINO, 2002). Atualmente, o Terfenol-D é comercializado pela Etrema Products (subsidiária da Edge Technologies) e pelo menos mais oito empresas ao redor do mundo, tais como a EDO (EUA), TDK e Toshiba (Japão) e Gansu Tianxing (China). Ele pode ser encontrado em uma variedade de formas, incluindo barras, compósitos de partículas alinhadas e matriz polimérica, filmes finos, etc. (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005). As desvantagens deste material são

o elevado custo, a fragilidade, o elevado campo magnético requerido para a saturação e a sensibilidade das propriedades a variação de temperatura (DAPINO, 2002).

2.6.2 Vidros metálicos

Outra classe de materiais magnetostrictivos baseada em metais amorfos (não cristalizados) foi introduzida em 1978. Estes materiais são conhecidos comercialmente como Metglas (“Metallic glass” ou vidro metálico) e são preparados pelo resfriamento rápido por “melt-spinning” de compostos à base de Fe, Ni ou Co com um ou mais dos elementos Si, C, B ou P. Atualmente o melhor material é o composto $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$, conhecido como Metglas 2605SC, produzido pela Allied Signal Inc. na geometria de fitas (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005). A isotropia, os baixos campos magnéticos necessários para atingir a saturação e o elevado coeficiente de acoplamento magnetoelástico ($k > 0,92$) tornam o Metglas atraente para uso em sensores (DAPINO, 2002). Porém, trata-se também de uma classe de materiais frágeis e que exibem baixa magnetostricção (cerca de 30 ppm), o que não a torna atraente para uso em atuadores (as aplicações serão abordadas na subseção 2.7).

2.6.3 Ferritas

As ferritas também são materiais magnetostrictivos interessantes. As ferritas de Co, por exemplo, desenvolvem deformações de até -600 ppm nas direções $\langle 100 \rangle$ (KRIEGISCH *et al.*, 2012) e possuem maior resistividade elétrica, reduzindo assim as perdas por correntes parasitas, que ocorrem pelo aquecimento proveniente da circulação de correntes induzidas no material pela ação do campo magnético variável. Porém, suas vantagens são superadas pela fragilidade, defeitos estruturais e pela necessidade de campos magnéticos elevados para a saturação (GREENOUGH; SCHULZE, 1995).

2.6.4 Ligas binárias Fe-Ga e Fe-Al

Ao longo dos últimos anos, houve um crescente interesse nas ligas dos sistemas Fe-Ga e Fe-Al como uma nova classe de materiais magnetostrictivos para uso em atuadores, sensores e aplicações para aproveitamento de energia. Este interesse vem do fato de que, ao contrário dos materiais magnetostrictivos citados até aqui, estas ligas são as primeiras a oferecer a combinação de boas propriedades magnetostrictivas e boas propriedades mecânicas, associadas à habilidade para ser conformada e soldada em várias formas e configurações. Além disso, os metais utilizados para produzir essas ligas são relativamente baratos. Outra vantagem é que a magnetostrictão das ligas Fe-Ga e Fe-Al apresenta uma fraca dependência da temperatura devido às suas elevadas temperaturas de Curie ($>650^{\circ}\text{C}$), permitindo assim que dispositivos operem sobre uma larga faixa de temperatura sem mudanças significativas em seu desempenho. Alguns materiais magnetostrictivos convencionais, como o Fe e o Ni, são mecanicamente robustos, mas neles é fraca a resposta magnetomecânica que as aplicações necessitam. Além disso, suas propriedades são muito dependentes da temperatura. Materiais piezoelétricos ou eletrostrictivos convencionais, tais como PZT (chumbo-zirconato-titanato) e PMN (chumbo-magnésio-niobato), os materiais a base de terras raras, tal como Terfenol-D, oferecem elevados valores de deformação, mas tem propriedades mecânicas limitadas, além de também exibirem propriedades sensíveis à temperatura, o que restringe o seu campo de aplicação. Em contrapartida, as boas propriedades mecânicas das ligas Fe-Ga e Fe-Al possibilitam que elas operem em regime de tração sem perda de performance magnética. Esta habilidade provavelmente expande o espaço de projeto para o engenheiro desenvolver dispositivos para operação em ambientes severos (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

John *et al.* (2007) compararam em um artigo algumas propriedades físicas e químicas fornecidas pelos fabricantes de Fe-Ga, Terfenol-D, PZT e PMN, entre elas a deformação efetiva e a fragilidade destes materiais, cujos dados estão apresentados na Tabela 2.1. Já na Tabela 2.2 são apresentados os valores de magnetostrictão, temperatura de Curie e acoplamento magnetoelástico de diversos materiais. Estas propriedades podem variar significativamente na literatura, dependendo principalmente do histórico térmico ou mecânico do material.

Tabela 2.1 – Deformação e propriedades mecânicas
do Fe-Ga e de alguns materiais convencionais.

Propriedade	PZT	PMN	Terfenol-D	Fe-Ga
Deformação livre (ppm)	1600	2000	1000	300
Módulo de elasticidade (GPa)	70	20	35-50	20-25
Fragilidade	Moderada	alta	alta	baixa

Fonte: John *et al.* (2007).

Tabela 2.2 – Magnetostricção, temperatura de Curie e acoplamento
magnetoelástico de alguns materiais magnetostrictivos convencionais.

Material	$(3/2)\lambda_s$ (ppm)	T_C (°C)	k
Fe	-4 a -14	770	-
Ni	-50	358	0,31
Co	-93	1120	-
Tb	3000 (-196°C)	-48	-
Dy	6000 (-196°C)	-184	-
Ni-4%Co	-31	410	0,50
Alfer (Fe ₈₇ Al ₁₃)	40	500	0,32
Terfenol (TbFe ₂)	2630	423	0,35
Terfenol-D (Tb _{0,3} Dy _{0,7} Fe ₂)	1620	380	0,77
Metglas 2605SC (Fe ₈₁ B _{13,5} Si _{3,5} C ₂)	30	370	0,92
Manganita (Fe ₃ O ₄)	40	580	0,36
Ferrita de níquel (NiFe ₂ O ₄)	-33	590	0,20
Fe-20%Ga	~400	675	0,69-0,76

Fonte: Dapino (2002), Lacheisserie, Gignoux e Schlenker (2005), Clark *et al.* (2003).

Um gráfico de valores de magnetostricção de ligas Fe-Ga em função da composição, incluindo dados de Fe-Al, é mostrado na Figura 2.9. Esta curva foi construída a partir de dados de magnetostricção de saturação de amostras monocristalinas produzidas pelo método de Bridgman, expostas a tratamentos térmicos de homogeneização seguidos pela exposição a duas condições de resfriamento, isto é, resfriamento lento dentro do forno ou resfriamento rápido em água (CLARK *et al.*, 2003; SUMMERS; LOGRASSO; WUN-

FOGLE, 2007). Esta figura mostra a existência de dois máximos na magnetostricção do sistema binário Fe-Ga. O primeiro máximo, que ocorre em cerca de 17 ou 20% at. de Ga, dependendo da condição de resfriamento, é atribuído a dois fatores: um aumento da constante de acoplamento magnetoelástico (b_1) e a relaxação do módulo de elasticidade. O segundo máximo ocorre em cerca de 28% e é atribuído somente à continuidade da relaxação do módulo de elasticidade, enquanto que a constante de acoplamento magnetoelástico começa a decrescer quando a concentração de Ga é continuamente aumentada de 18,7% a 24,1% at. de Ga. Os maiores valores de magnetostricção do sistema Fe-Ga foram obtidos nas direções $\langle 100 \rangle$ em amostras monocristalinas resfriadas rapidamente a partir de elevadas temperaturas (temperadas). Deformações de até 400 e 450 ppm foram atingidas no primeiro e segundo máximos, respectivamente (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Figura 2.9 – Magnetostricção $(3/2)\lambda_{100}$ de ligas Fe-Ga e Fe-Al em função da composição em duas condições: resfriadas lentamente (● ligas Fe-Ga; ▲ ligas Fe-Al) e temperadas (■ ligas Fe-Ga; ▼ ligas Fe-Al), adaptado de Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007).

As propriedades mecânicas e de fratura das ligas Fe-Ga foram estudadas extensivamente. Kellogg e seus colaboradores (2003a, 2003b) mediram as propriedades mecânicas da liga $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ monocristalina sob tensão em temperatura ambiente. O escoamento começou com o alongamento de 0,3% e tensão de 450 MPa. Um limite de resistência de 580 MPa foi observado sem a ocorrência de fratura até 1,6% de alongamento. A fratura finalmente ocorreu por clivagem ao longo dos planos {100}. Esta combinação de elevada magnetostricção e boas propriedades mecânicas é rara nos materiais inteligentes convencionais (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

As ligas do sistema Fe-Al exibem um comportamento magnetostrictivo similar ao das ligas do sistema Fe-Ga até cerca de 25% at. de Al, porém, o valor da maior magnetostricção do único máximo de Fe-Al é menos da metade do valor máximo da liga Fe-Ga. A magnetostricção aumenta com o aumento da concentração de Al, alcançando o máximo em cerca de 20% at., e então diminui com o aumento contínuo da concentração de Al. Geralmente considera-se que os acentuados aumentos na magnetostricção das ligas Fe-Ga e Fe-Al são devidos a mecanismos similares. Entretanto, ao contrário do que ocorre com Fe-Ga, a magnetostricção de Fe-Al continua a diminuir após 20% at. de Al, o que é consistente com o rápido decréscimo da temperatura de Curie e perda do ferromagnetismo em 30% at. de Al (HUANG *et al.*, 2010). Uma diminuição no módulo de elasticidade também ocorre na liga Fe-Al acima de 20% at. com o contínuo aumento da concentração de Al. Isto tem sido atribuído à transição da fase A2 desordenada para as fases ordenadas D0_3 e/ou B2, que acontece próximo de 25% at. de Al. Além disso, as ligas Fe-Al respondem ao resfriamento rápido de modo diferente, quando comparadas com as ligas Fe-Ga. Normalmente, as ligas Fe-Ga resfriadas rapidamente em água (temperadas) têm maior magnetostricção que as mesmas resfriadas lentamente no interior do forno, enquanto que as ligas Fe-Al temperadas têm uma magnetostricção levemente menor do que a das ligas resfriadas lentamente para concentrações de Al maiores que 15% at. (HUANG *et al.*, 2010). Acredita-se que a tempera não retém completamente a fase A2 em Fe-Al, tal como ocorre em Fe-Ga.

As primeiras medidas de magnetostricção em monocristais de Fe-Al foram feitas em 1959 por Hall (1959), que reportou resultados para ligas resfriadas lentamente ao forno, resfriadas em câmara refrigerada e temperadas em água, o que ele chamou de liga ordenada, parcialmente ordenada e desordenada, respectivamente (CLARK *et al.*, 2008). Hall observou, na concentração de cerca de 19% at. de Al, o maior valor de magnetostricção como sendo $(3/2)\lambda_{100} \sim 155$ ppm para a liga parcialmente ordenada. Clark

e seus colaboradores (2008) observaram uma magnetostricção ainda maior, de cerca de 190 ppm nas direções $\langle 100 \rangle$, em ligas monocristalinas com 16,6% at. de Al e resfriadas lentamente. Este resultado difere consideravelmente do resultado apresentado anteriormente por Hall para a mesma composição e condição de resfriamento, que foi de cerca de 135 ppm. Isto mostra que a magnetostricção das ligas Fe-Al depende muito do histórico de processamento – procedimento de preparação de amostras e tratamento térmico e/ou mecânico (MEHMOOD *et al.*, 2010). Nas ligas policristalinas, Liu *et al.* (2004) reportaram uma magnetostricção gigante em fitas de $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ obtidas por “melt-spinning”, nas quais a medida transversal alcançou o impressionante valor de -700 ppm. Entretanto, este resultado é considerado questionável devido ao fato de ter sido medido usando extensômetro e com o campo magnético aplicado perpendicular ao plano da fita (MEHMOOD *et al.*, 2010). Neste caso, Grössinger *et al.* (2008) mostraram que um efeito de dobramento ou torque na fita pode causar magnetostricções falsas. Em outro estudo realizado em fitas obtidas pelo mesmo processo, Turtelli *et al.* (2010) observaram as magnetostricções longitudinal e transversal máximas na liga $\text{Fe}_{77,7}\text{Al}_{22,3}$, cujos valores foram de 34 ppm e -23 ppm, respectivamente. A magnetostricção total neste caso, isto é, $\lambda_L - \lambda_T$ (conforme Equação 2.9), é de 57 ppm. Nas ligas policristalinas volumosas ou “bulk” – cubos, cilindros ou esferas –, Mehmood *et al.* (2010) obtiveram magnetostricções longitudinal e transversal máximas de 62 ppm e -37 ppm, respectivamente, na liga $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ produzida por fusão em cadinho de cobre refrigerado, tratada termicamente e resfriada no interior do forno. A magnetostricção total neste caso é de cerca de 99 ppm.

Na Tabela 2.3 estão listados os valores de magnetostricção encontrados na literatura para mono e policristais de Fe-Ga e Fe-Al, com composições equivalentes (ou próximas) aos pontos de máximos das curvas de magnetostricção em função da composição, levantadas por Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007) e apresentadas na Figura 2.9. Por esta tabela é possível constatar que existe uma grande variação nos valores de magnetostricção de materiais policristalinos reportados na literatura. Esta variação se deve à maior dependência da magnetostricção do policristal em relação ao procedimento de preparação de amostras e em relação ao histórico de processamento térmico ou mecânico subsequente, o que geralmente influencia as características microestruturais, tais como o tamanho e a morfologia dos grãos, a textura, etc. Para efeito de comparação, nesta tabela também constam os dados de magnetostricção do Fe puro.

Tabela 2.3 – Valores de magnetostricção nos máximos das ligas Fe-Ga e Fe-Al.

Material	Monocristal	Policristal
Fe ₈₀ Ga ₂₀	$(3/2)\lambda_{100} = 350$ ppm	$(3/2)\lambda_s = 40$ a 185 ppm
Fe ₇₂ Ga ₂₈	$(3/2)\lambda_{100} = 440$ ppm	$(3/2)\lambda_s = 50$ a 270 ppm
Fe ₈₀ Al ₂₀	$(3/2)\lambda_{100} = 155$ ppm	$(3/2)\lambda_s = 57$ a 99 ppm
Fe	$(3/2)\lambda_{100} = 20$ ppm	$(3/2)\lambda_s = -5$ a -14 ppm

Fonte: Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007) – monocristais, diversas fontes – policristais.

Apesar das ligas Fe-Al possuírem valores bem menores de magnetostricção, elas possuem valores de acoplamento magnetoelástico muito próximos dos obtidos nas ligas Fe-Ga (CLARK *et al.*, 2008). Devido a esta característica e, principalmente devido ao fato de possuírem o custo mais baixo do que o das ligas Fe-Ga, também associado às boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão, as ligas Fe-Al têm merecido a atenção de cientistas e engenheiros.

A coleta de dados referentes a custos dos materiais não é uma tarefa fácil, pois o esquema de preços varia entre fabricantes, distribuidores ou revendedores. Além disso, o custo varia com o tempo e depende da quantidade, da pureza e da forma como o material foi processado. Mas, para se ter uma ideia da diferença de preço (em dólares americanos) dos componentes das ligas Fe-Ga e Fe-Al, foi realizada uma pesquisa no sítio da Alfa Aesar (2011). Os dados desta pesquisa estão ilustrados na Tabela 2.4, nela verifica-se que o custo por grama do Ga é cerca de 4,5 vezes maior que o do Al e, que o Tb, um componente do Terfenol-D, é cerca de 50 vezes mais caro que o Al e 8 vezes mais caro que o Ga.

Tabela 2.4 – Custo dos componentes das ligas Fe-Ga, Fe-Al e Terfenol.

Componente	Código	Forma	Massa (g)	Pureza (%)	Custo (US\$)	US\$/g
Ga	10187	Lingote	500	99,999	1449,00	2,90
Al	10571	Lingote	500	99,999	260,00	0,52
Fe	45090	Pedaços	500	99,9	115,00	0,23
B	41858	Pedaços	250	99,5	1363,00	5,45
Tb	12258	Pedaços	25	99,9	667,00	26,68
Dy	12257	Pedaços	25	99,9	203,00	8,12

Fonte: Alfa Aesar (2011)

Portanto, fica claro que as ligas Fe-Al são superiores em termos de custos. Obviamente, o custo final de um dispositivo dependerá também do custo de processamento do material. Por isso, as pesquisas atuais também buscam otimizar o método de produção para que este também seja vantajoso em termos de custos e, ao mesmo tempo, não prejudique as propriedades de interesse ao final.

2.6.4.1 Relações de fase em ligas Fe-Ga e Fe-Al

Um componente crítico para a interpretação das medidas das propriedades magnéticas e físicas é o entendimento das relações de fase e variações estruturais indicadas no diagrama de fases, as quais são alteradas através de processamentos térmicos ou mecânicos aplicados ao material (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007). Os diagramas de fases de ligas binárias de Fe com Al, Ga, Si e Ge mostram similaridades no lado rico em Fe, exibindo uma solução sólida desordenada CCC (fase A2 ou α) que muda em maiores concentrações de soluto para as estruturas ordenadas B2 e D0₃ (GRÖSSINGER; TURTELLI; MEHMOOD, 2008).

A natureza do ordenamento da rede CCC tem sido investigada há muito tempo, desde a primeira observação das super-redes D0₃ (Fe₃Al) e B2 (FeAl) no sistema Fe-Al no ano de 1932. Desde então, este sistema tem servido como um protótipo para o exame do ordenamento em soluções sólidas CCC (GURUSWAMY *et al.*, 2011). Apesar das muitas investigações feitas neste sistema, o diagrama de fases, conforme mostrado na Figura 2.10, não foi determinado completamente com precisão, particularmente, não foram bem determinadas as temperaturas de transição ordem-desordem e as regiões de estabilidade das fases ordenadas (GURUSWAMY *et al.*, 2011). Os contornos da região de estabilidade das fases intermediárias têm incertezas que ainda requerem investigação (GURUSWAMY *et al.*, 2011). Epperson e Spruiell (1969a, 1969b) fizeram um estudo sobre o ordenamento em ligas Fe-Al usando difração de raios X em amostras monocristalinas contendo 14, 18,2 e 22,8% at. de Al (GURUSWAMY *et al.*, 2011). A liga Fe₈₆Al₁₄ encontra-se completamente dentro da região da fase A2 quando resfria da temperatura de recozimento até a temperatura ambiente. Já a liga Fe₈₂Al₁₈ encontra-se na região da fase A2 acima de 395°C e na região bifásica (A2 + D0₃) abaixo desta temperatura (região não mostrada no diagrama). A liga Fe_{77,2}Al_{22,8} está na região da fase A2 acima de 540°C. Entre 540 e

495°C, ela encontra-se na região de B2 e abaixo de 495°C, ela encontra-se na região bifásica (A2 + D0₃) (GURUSWAMY *et al.*, 2011). Na Tabela 2.5 estão listados as fases de interesse do sistema Fe-Al, suas faixas de composição de estabilidade e seus dados cristalográficos.

Figura 2.10 – Diagrama de fases do sistema Fe-Al com indicação da liga Fe₈₀Al₂₀ estudada neste trabalho, adaptado de Massalski (1996).

Tabela 2.5 – Fases de interesse do sistema Fe-Al, suas composições e dados cristalográficos.

Fase	Concentração de Al (% at.)	Símbolo de Pearson	Designação Strukturbericht	Grupo Espacial	Protótipo
(Feα,Al)	0 – 45	<i>cI2</i>	A2	<i>Im</i> $\bar{3}m$	W
FeAl	23,3 – 55	<i>cP2</i>	B2	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	CsCl
Fe ₃ Al	23 – 34	<i>cF16</i>	D0 ₃	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	BiF ₃

Fonte: Massalski (1996)

O diagrama de fases para Fe-Ga é mostrado na Figura 2.11. O diagrama é baseado no trabalho de Köster e Gödecke (1977a) junto com Dasarathy e Hume-Rothery (1965) e Bras *et al.* (1977) e é bem estabelecido (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

No sistema Fe-Ga, em adição às fases cúbicas ordenadas B2 (α') e D0₃ (α'''), a fase hexagonal D0₁₉ ($\text{Fe}_3\text{Ga}\beta$) e a fase CFC L1₂ ($\text{Fe}_3\text{Ga}\alpha$) também se formam sob as condições de equilíbrio (GURUSWAMY *et al.*, 2011). A solução sólida A2 se estende até cerca de 11% atômico de Ga em temperatura ambiente e cerca de 35% em 1037°C. A fase Fe_3Ga existe em ~27-28% at. Ga como a estrutura L1₂ e sofre uma transformação polimórfica no aquecimento, primeiro para D0₁₉ em ~600°C e depois para a fase D0₃ em 680°C. Além disso, a fase cúbica ordenada B2 está presente em elevadas temperaturas para composições maiores do que 32% de Ga (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007). Na Tabela 2.6 estão listadas as fases de interesse do sistema Fe-Ga, suas faixas de composição de estabilidade e seus dados cristalográficos.

Figura 2.11 – Diagrama de fases do sistema Fe-Ga com indicação das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ estudadas neste trabalho, adaptado de Massalski (1996).

Tabela 2.6 – Fases de interesse do sistema Fe-Ga, suas composições e dados cristalográficos.

Fase	Concentração de Ga (% at.)	Símbolo de Pearson	Designação Strukturbericht	Grupo Espacial	Protótipo
(Fe α ,Ga)	0 – 36	<i>cI2</i>	<i>A2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	W
α'	31,5 – 47,5	<i>cP2</i>	<i>B2</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	CsCl
α''	22,8 – 32,1	<i>cF16</i>	-	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	-
α'''	22,8 – 25,9	<i>cF16</i>	<i>D0₃</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	BiF ₃
Fe ₃ Ga α	26,2 – 29,2	<i>cP4</i>	<i>L1₂</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	AuCu ₃
Fe ₃ Ga β	26 – 29	<i>hP8</i>	<i>D0₁₉</i>	<i>P6₃/mmc</i>	Ni ₃ Sn

Fonte: Massalski (1996)

A determinação da natureza exata das relações de fases em composições próximas a da liga Fe25%at.Ga tem sido dificultada pela cinética lenta de formação das fases entre ~20% e 35% at. Ga. Durante o resfriamento a partir de elevadas temperaturas (geralmente maiores do que 1000°C), a formação das fases de equilíbrio foi caracterizada como sendo extremamente lenta (BRAS *et al.*, 1977; IKEDA *et al.*, 2002; KÖSTER; GÖDECKE, 1977). Em particular, a formação das fases ordenadas D0₁₉ e L1₂ pode ser facilmente evitada com taxas de resfriamento normais. Köster e Gödecke (1977b, 1977c) e mais recentemente Ikeda *et al.* (2002) avaliaram a formação de fases em Fe-Ga em várias taxas de resfriamento.

A Figura 2.12 é o diagrama de fases metaestável apresentado por Ikeda *et al.* (2002) e desenvolvido usando o método do par de difusão com recozimento em longos períodos (4 a 21 dias), que proporciona uma mudança contínua da composição ao longo da amostra na faixa composicional de interesse (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007). Este diagrama metaestável de Ikeda para o sistema Fe-Ga é similar ao diagrama estável do sistema Fe-Al no lado rico em Fe, o que ajuda a entender porque a magnetostricção destas ligas mostra uma dependência composicional similar.

Figura 2.12 – Comparação dos diagramas de fases metaestável do sistema Fe-Ga e estável do sistema Fe-Al, adaptado de Ikeda *et al.* (2002).

Enquanto o diagrama de equilíbrio metaestável parece simplificar o espaço de fases, na realidade, ele tem determinação estrutural complicada devido às similaridades de parâmetros de rede e fatores de estrutura de raios X das fases cúbicas (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007). A Figura 2.13 mostra a estrutura cúbica das fases A2, B2, D0₃ e L1₂ e a estrutura hexagonal da fase D0₁₉.

Figura 2.13 – Representação das estruturas cristalinas de interesse nos sistemas Fe-Ga e Fe-Al, adaptado de Ikeda *et al.* (2002).

Outras transformações estruturais no sistema Fe-Ga foram exploradas por Lograsso *et al.* (2003), focando a atenção em monocristais com 19% at. de Ga, os quais foram submetidos a vários tratamentos térmicos e depois analisados usando difração de raios X em amostras na forma de pó. Eles confirmaram que pelo resfriamento rápido o ordenamento atômico, isto é, a formação da fase D0₃ ou B2, pode ser prevenida. Devido às células unitárias das fases A2 e D0₃ serem quase idênticas e os fatores de espalhamento do Fe e do Ga similares, a quantificação da mistura das duas fases A2-D0₃ é problemática, uma vez que as reflexões da super-rede são muito fracas (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Entretanto, nas reflexões primárias do plano (200) foi observada a existência de mais de um pico e isso foi atribuído à presença de ambas as fases, A2 e D0₃ (LOGRASSO; SUMMERS, 2006). Perfis Pseudo-Voigt foram ajustados para separar os picos de difração de raios X, como mostrado na Figura 2.14. Destes ajustes foi calculada a fração volumétrica das fases assumindo fatores de estrutura equivalentes para cada fase. Para uma liga Fe-19%at.Ga resfriada lentamente, isto correspondeu a uma mistura de duas fases com frações volumétricas de 67,5% de A2 e 32,5% de D0₃. A mesma liga resfriada rapidamente não apresentou a fase D0₃ (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Figura 2.14 – Difratoograma de raios X de alta resolução e ajuste da reflexão em 64° da amostra $\text{Fe}_{80,5}\text{Ga}_{19,5}$ resfriada lentamente, adaptado de Lograsso e Summers (2006).

Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007) classificaram as ligas Fe-Ga magnetostrictivas em três tipos, conforme a faixa de composição e as características estruturais: Tipo I, Tipo Misto e Tipo II. Esta classificação é detalhada a seguir.

2.6.4.2 Ligas $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ do Tipo I

Ligas classificadas como do Tipo I exibem a estrutura cristalina A2 CCC e se estendem de 0 até cerca de 18% at. de Ga, independente do histórico térmico. Este limite composicional corresponde ao limite de solubilidade de Ga em Fe α . Estudos de difração de raios X em monocristais, realizados por Lograsso *et al.* (2003), mostraram que o limite composicional está associado à formação da fase D0_3 e que este limite pode ser estendido até cerca de 20% de Ga em amostras resfriadas rapidamente, nas quais a estrutura CCC é retida. Sobre esta mesma faixa de composição, medidas das constantes elásticas feitas por Wuttig, Dai e Cullen (2002), utilizando técnicas de eco pulsado e medidas feitas por Clark *et al.* (2003) e Petculescu *et al.* (2005), usando espectroscopia ressonante ultrassônica, mostraram uma diminuição de 2,5 vezes no módulo de elasticidade, tal como mostrado na Figura 2.15. O aumento da magnetostricção é quadrático e atinge um máximo de cerca de 340 ppm na liga com 18,5% at. de Ga resfriada lentamente ou cerca de 390 ppm na liga com 20,5% at. de Ga. Um aumento significativo (> 4 vezes) na constante de acoplamento

magnetoelástico b_1 (veja Figura 2.16) contribui para o aumento da constante de magnetostricção λ_{100} , pois $(3/2)\lambda_{100} = -b_1/c'$, onde b_1 é a constante de acoplamento magnetoelástico, que tem um valor máximo de $15,5 \text{ MJ/m}^3$ em $x = 20\%$, e c' equivale ao módulo de elasticidade do material⁴.

Figura 2.15 – Redução do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de Ga nas ligas Fe-Ga, adaptado de Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007).

Figura 2.16 – Aumento do constante de acoplamento magnetoelástico b_1 com o aumento da concentração de Ga nas ligas Fe-Ga, adaptado de Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007).

⁴ Em analogia a lei de Hooke ($\sigma = E \epsilon$), a constante b_1 é uma tensão de origem magnética relacionada com a deformação magnetostrictiva de acordo com a expressão: $b_1 = -c' (3/2)\lambda_{100}$.

Foi proposto que os átomos de Ga formam pares Ga-Ga e que o número destes pares aumenta na estrutura CCC desordenada quando a concentração de Ga é aumentada, criando defeitos que geram alterações no acoplamento magnetoelástico da liga. Entretanto, quando a concentração de Ga é continuamente aumentada, as estruturas ordenadas D0₃ e B2 se formam, reduzindo o número de pares, reduzindo então o número de defeitos presentes na rede (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

2.6.4.3 Ligas Fe_{100-x}Ga_x do Tipo Misto

Enquanto as propriedades estruturais, magnéticas e elásticas das ligas do Tipo I foram estudadas com algum detalhe, ligas do Tipo Misto e do Tipo II não têm recebido o mesmo nível de atenção. Na região mista a magnetostricção tetragonal λ_{100} cai rapidamente com a formação da fase ordenada D0₃ e alcança um valor mínimo de cerca de 227 ppm na liga com 21,5% at. de Ga resfriada lentamente ou cerca de 258 ppm na liga com 23% at. de Ga temperada, conforme mostrado na Figura 2.17 (a). Esta faixa de composição corresponde a região bifásica no diagrama de fases metaestável (Figura 2.12). Entretanto, devido às similaridades cristalográficas entre as fases desordenadas A2 e ordenada D0₃, a caracterização da distribuição de fases por difração de raios X convencional é limitada e nenhuma correlação do comportamento magnetoelástico com a microestrutura pode ser feita. Curiosamente, nesta faixa de composição, a magnetostricção ortorrômbica (ou romboédrica) λ_{111} , muda de sinal, passando de aproximadamente -20 para +60 ppm, conforme mostrado na Figura 2.17 (b). A estabilização de D0₃ também tem sido um argumento para responder a essa mudança de sinal de λ_{111} . A constante magnetoelástica tetragonal b_1 diminui em magnitude enquanto a constante romboédrica b_2 aumenta⁵. Clark *et al.* (2003) sugeriram que, este comportamento incomum é um comportamento fundamental das ligas Fe-Ga, indicando que o ordenamento de longo alcance da fase D0₃ é prejudicial ao acoplamento magnetoelástico (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

⁵ Em analogia a lei de Hooke ($\tau = G \gamma$), a constante b_2 está relacionada com a magnetostricção de acordo com a expressão: $b_2 = -c_{44} (3/2)\lambda_{111}$, onde $-c_{44}$ equivale ao módulo de elasticidade transversal G .

Figura 2.17 – Magnetostricção das ligas Fe-Ga em função da concentração de Ga: (a) $(3/2)\lambda_{100}$ e (b) $(3/2)\lambda_{111}$, adaptado de Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007).

2.6.4.4 Ligas $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ do Tipo II

De 23% a 29% at. de Ga (ligas do Tipo II), a magnetostricção aumenta novamente para um segundo máximo de cerca de 384 ppm na liga com 28,5% at. de Ga resfriada lentamente ou de cerca de 440 ppm na liga com a mesma composição temperada, mostrado na Figura 2.17 (a). Considerando o diagrama de fases metaestável, estas ligas se encontram na região monofásica de D0₃ e a magnetostricção não é mais dependente da história térmica. O aumento na magnetostricção foi relacionado a contínua diminuição no módulo de elasticidade, enquanto que a constante magnetoelástica tetragonal b_1 permanece relativamente inalterada (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007). Para

composições maiores do que 29% at. de Ga, a magnetostricção decresce rapidamente com o aumento da concentração de Ga.

2.6.4.5 Origem do aumento da magnetostricção do Fe

Baseado no comportamento magnetostrictivo análogo das ligas Fe-Ga e Fe-Al, foi proposto que o aumento na magnetostricção no Fe α devido à adição do Ga ou Al, ocorre quando a rede do Fe é deformada ao longo das direções $\langle 100 \rangle$ devido ao ordenamento direcional de curto alcance dos átomos de Ga ou Al. Este comportamento é suposto ser devido à presença de pares destes átomos de soluto (Ga ou Al) que atuam como defeitos, gerando distorções elásticas e magnetoelásticas na rede. Um modelo termodinâmico proposto por Wuttig, Dai, e Cullen (2002) prevê que em pequenas concentrações de Ga ou Al, a magnetostricção de saturação aumenta quando o número de pares Ga-Ga ou Al-Al aumenta, isto é, com x^2 . Para valores maiores de x , torna-se impossível reter a estrutura desordenada CCC e as ligas tornam-se mistas ($A2 + D0_3$) ou monofásicas ($D0_3$). Medidas de λ_{111} versus x , para Fe $_{100-x}$ Ga $_x$ ou Fe $_{100-x}$ Al $_x$ mostram um pequeno ou nenhum aumento com x (para $x < 19$), em contraste ao comportamento de λ_{100} . Esta diferença é explicada assumindo que pode não haver ligação entre átomos de Ga ou Al nas direções $\langle 111 \rangle$ da rede. Neste caso, não há uma contribuição dos pares de soluto para λ_{111} (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Ao longo dos últimos anos, foram propostos alguns modelos para explicar a origem da elevada magnetostricção das ligas Fe-Ga. Wu *et al.* (2003) usaram uma aproximação computacional por primeiros princípios para calcular a anisotropia magnetocristalina e sugeriram que a interação spin-órbita exerce um papel crucial no aumento do acoplamento magnetoelástico. A mudança na densidade de estados e estrutura de bandas devido à adição do Ga resulta em uma deformação fortemente dependente da anisotropia magnetocristalina e que, associada à relaxação do módulo de elasticidade, produz a elevada magnetostricção. Wu incorporou a ideia do pareamento de átomos de Ga em seu modelo, e verificou que a deformação calculada é fortemente dependente do ambiente atômico local e arranjo dos átomos de Ga. Entretanto, devido às limitações na descrição das posições atômicas no cálculo de soluções sólidas, foram feitos somente alguns cálculos em composições

discretas e os valores de deformação variaram significativamente, sendo que em alguns casos, previram um resultado errado do acoplamento magnetoelástico (XING *et al.*, 2008).

Khachaturyan e Viehland (2007a, 2007b) argumentaram que o aumento da magnetostricção provém de fontes extrínsecas. Assim, eles propuseram um modelo alternativo, sugerindo que uma reorientação variante ocorrendo nos aglomerados nanométricos distribuídos dentro da solução sólida A2, seria a responsável pela elevada magnetostricção. A formação, distribuição e tamanho destes aglomerados resultam de uma série de precipitações e transformações deslocáveis nas adjacências dos limites de solubilidade da fase A2 e L1₂. Especificamente, para o primeiro máximo magnetostrictivo, o modelo sugere o seguinte caminho de decomposição de A2 em D0₃ (XING *et al.*, 2008):

- (i) precipitação de nano-aglomerados de D0₃, onde a fração volumétrica e o tamanho são controlados pela concentração de vacâncias na fase A2;
- (ii) transformação dos nano-aglomerados de D0₃ em uma fase tetragonal intermediária, isto é, na fase D0₂₂, por uma distorção que desloca as posições atômicas para posições mais próximas de suas posições finais na fase L1₂;
- (iii) precipitação de L1₂.

Neste modelo fenomenológico, a fonte de deformação macroscópica se deve a formação de um estado multivariante durante a transformação deslocável para D0₂₂. Durante a aplicação de um campo magnético, a reorientação das variantes para uma única variante – similar ao mecanismo de reorientação do contorno de macla em ligas com memória de forma ferromagnéticas – produz deformações induzidas por campo. A quantidade de deformação macroscópica observada é então função da quantidade de D0₂₂, que por sua vez é determinada pela fração volumétrica da fase D0₃ formada durante o primeiro estágio da transformação. Como a fração volumétrica de D0₃ depende da concentração de vacâncias, que por sua vez é dependente da história térmica, este modelo também leva em conta o efeito da história térmica (XING *et al.*, 2008).

Através de cálculos do funcional da densidade (DFT), Zhang e Wu (2011) alcançaram uma concordância satisfatória entre a teoria e o experimento para a determinação da magnetostricção das ligas Fe-Ga em baixas concentrações de Ga. Eles concluíram que a elevada magnetostricção do Fe-Ga é causada pelas propriedades intrínsecas, ao invés da formação de precipitados ou nanopartículas. Foi apontado que o aumento do acoplamento magnetoelástico resulta da diminuição da simetria local ao redor

dos átomos de Fe. No entanto, as energias de ordenamento atômico dependem fortemente do estado de ordenamento magnético e, em Fe-Ga foi reportado que a desordem magnética térmica favorece o ordenamento D0₃ e B2.

Bormio-Nunes e Paduani (2011) realizaram cálculos de primeiros princípios com pares de Ga em uma super-rede representativa de uma rede CCC para a liga Fe₃Ga, que foi comparada com o Fe puro CCC, visando fornecer uma descrição do efeito da formação dos pares Ga-Ga na estrutura eletrônica desta liga. Seus resultados mostraram que o aumento na magnetostricção observado de fato possui origem eletrônica intrínseca e resulta da redução da simetria ao redor dos átomos de Fe na presença dos pares Ga-Ga. Eles concluíram que esta perda de simetria local, devido aos pares de Ga, leva à elevada hibridização da banda de condução do Fe, gerando orbitais altamente direcionais e, consequentemente, uma maior anisotropia e magnetostricção devido ao aumento do acoplamento spin-órbita.

Poucos trabalhos experimentais ajudaram a validar os modelos teóricos, uma vez que, na ausência de uma técnica de medida atômica local, o comportamento microscópico precisa ser inferido de medidas macroscópicas em amostras volumosas. Entretanto, o desenvolvimento recente de novas técnicas, tal como a espectroscopia diferencial de absorção de raios X (DiffXAS), tornou possível a avaliação direta da magnetostricção em escala atômica.

Ruffoni *et al.* (2008) apresentaram resultados de medida dos coeficientes de magnetostricção atômica por DiffXAS de ligas Fe₈₁Ga₁₉. Estes coeficientes são extremamente complementares àqueles obtidos macroscopicamente (λ_{100} e λ_{111}), mas têm a vantagem de ser uma medida direta da deformação atômica. A magnetostricção intrínseca da amostra é mais facilmente comparável com os cálculos teóricos, além disso, ela é insensível a muitos problemas – tais como os defeitos pontuais, as discordâncias e mesmo os processos de anexação do extensômetro aos filmes finos – que geralmente são considerados como uma fonte significativa de variação dos valores dos coeficientes reportados.

No caso de cristais cúbicos, existem somente dois coeficientes de magnetostricção. Os coeficientes de magnetostricção atômicos $\lambda^{\gamma,2}$ e $\lambda^{\varepsilon,2}$, embora sejam aproximadamente proporcionais, não são estritamente equivalentes aos coeficientes macroscópicos utilizados λ_{100} e λ_{111} . A partir da análise do Fe puro, Ruffoni e seus colaboradores obtiveram os coeficientes de magnetostricção de $\lambda^{\gamma,2} = 40 \pm 10$ ppm e $\lambda^{\varepsilon,2} = -32 \pm 5$ ppm. Isto é

interessante, já que representa um aumento relativamente pequeno sobre a magnetostricção do Fe puro ($\lambda_{100} = 21$ ppm e $\lambda_{111} = -21$ ppm). Em contraste, a análise do Fe com o Ga presente forneceu $\lambda^{\gamma,2} = 390 \pm 40$ ppm – mais de uma ordem de magnitude maior que o coeficiente do Fe puro e da ordem da magnetostricção observada macroscopicamente – e $\lambda^{\varepsilon,2} = -10 \pm 20$ ppm.

A primeira conclusão foi que o aumento na magnetostricção em $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ observado macroscopicamente é guiado por deformações atômicas nos arredores dos átomos de Ga. As deformações no ambiente do Fe são aumentadas somente por um fator de cerca de 2. De fato, como as técnicas XAS são incapazes de distinguir entre os pares atômicos equivalentes em configurações não-equivalentes – tal como pares Fe-Fe em um ambiente constituído somente de Fe –, é possível que o ambiente que não tenha Ga em seus arredores imediatos permaneça inalterado comparado com o Fe puro, e que o aumento na magnetostricção resulte da deformação aumentada em ambientes contendo pelo menos um átomo de Ga.

Ruffoni e seus colaboradores também concluíram que a deformação magnetostrictiva entre os próprios pares Ga-Ga é pequena e não é a fonte da magnetostricção elevada. Ao invés disso, é exclusivamente o movimento dos átomos de Fe nos arredores do Ga que proporcionam o aumento na magnetostricção observado macroscopicamente, ou seja, é a deformação magnetostrictiva nos arredores dos pares, ao invés dos próprios pares.

2.6.5 Ligas ternárias Fe-Ga-X (X = metais de transição)

Depois que Hall (1960) mostrou que pequenas adições de metais de transição, tais como V, Cr e Mo, aumentam a magnetostricção λ_{100} do Fe puro, uma pesquisa extensa foi conduzida para examinar se adições destes metais teriam o mesmo efeito nas ligas Fe-Ga. Kawamiya, Adachi e Nakamura (1972) e Nishino *et al.* (1991) mostraram que adições de elementos com mais ou menos elétrons de valência por átomo que o Fe estabilizam a fase D0_3 , que é suposta reduzir a magnetostricção λ_{100} . A estabilização de D0_3 também tem sido um argumento para responder a mudança de sinal de λ_{111} de negativo para positivo em

função da concentração de Ga nas ligas binárias, conforme discutido anteriormente (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

2.6.5.1 Adições ternárias de V, Cr, Mn e Mo (menos elétrons de valência que o Fe)

Entre os metais de transição com menos elétrons de valência que o Fe se incluem o V, Cr, Mn e Mo.

As adições de V e Cr, além de aumentarem λ_{100} do Fe puro, também são conhecidas pela capacidade de melhorar a ductilidade em temperatura ambiente da liga Fe-Co (Permendur) e do composto Fe_3Al . Esta melhora da ductilidade aumenta a conformabilidade das ligas, permitindo que o material seja processado usando as técnicas convencionais de conformação, tais como a laminação e o forjamento. Sabe-se que cerca de 2% at. de V é adicionado ao Permendur 49% at. Fe – 49% at. Co no intuito de diminuir a natureza frágil desta liga e aumentar o volume de chapas laminadas produzidas. Em um artigo de revisão escrito por McKamey *et al.* (1991) sobre compostos Fe_3Al , foi mostrado que a adição de 2% at. de Cr na amostra $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ aumentou o seu alongamento percentual em temperatura ambiente de 3,7 para 9,4%. Este aumento de alongamento foi atribuído à redução da fragilização ambiental (combinação de vapor d'água e fragilização por hidrogênio) através de uma mudança da camada de óxido formado quando o material é exposto às condições atmosféricas (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

As adições de V e Cr às ligas Fe-Ga, quando feitas, precisam ser em concentrações menores do que 2% no intuito de ter um efeito de redução mínimo na magnetostricção. Por exemplo, a adição de 5,1% at. de Cr resultou em uma considerável diminuição da magnetostricção de 244 ppm, em comparação com a liga binária com a mesma concentração de Ga (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

O Mn também tem menos elétrons de valência que o Fe e se localiza à esquerda dele na Tabela Periódica. Além disso, o Mn entra em solução somente em baixas concentrações, sem formar segunda fase. As adições de Mn também são feitas em alguns aços baixo carbono para aumentar o limite de resistência pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida. A pesquisa do processo de deformação plástica realizada indicou que aumentos significativos na resistência podem ser obtidos com leves adições de Mn. Quando a concentração de Mn é aumentada acima de 1% at., ocorre uma

considerável diminuição da magnetostricção. Entretanto, uma amostra $\text{Fe}_{82,4}\text{Ga}_{16,7}\text{Mn}_{0,9}$ apresentou diminuição de somente 17 ppm em relação à liga binária, indicando que a adição ternária de Mn, quando feita até 1% at., se mostra promissora como um reforço mecânico que não sacrifica muito a magnetostricção (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Adições de Mo foram feitas por Restorff *et al.* (2002) para avaliar o efeito de um átomo com o subnível d parcialmente preenchido (4 elétrons presentes) na magnetostricção. O Ga tem o número de elétrons completo em seu subnível $3d$ e o Al não tem elétrons $3d$ e ambos aumentam significativamente a magnetostricção do Fe. Além da investigação dos efeitos do preenchimento do subnível d , o Mo geralmente é adicionado a outras ligas à base de Fe para aumentar a resistência mecânica, tipicamente em concentrações entre 0,1 e 0,2% at. de Mo. As adições de 1 e 2,7% at. de Mo resultaram em uma diminuição de 23% na magnetostricção em comparação com a liga binária (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

A Figura 2.18, publicada por Clark *et al.* (2007), mostra que quando o Cr ou Mn são adicionados, a mudança de sinal de $(3/2)\lambda_{111}$ é deslocada para a esquerda, indicando a estabilização da fase ordenada D0_3 em concentrações de Ga menores do que na liga binária. A estabilização dessa fase ordenada resultaria em uma diminuição de $(3/2)\lambda_{100}$ da liga (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Figura 2.18 – Magnetostricção $(3/2)\lambda_{111}$ em função da concentração de Ga de amostras monocristalinas de Fe-Ga-X, adaptado de Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007).

2.6.5.2 Adições ternárias de Co, Ni e Rh (mais elétrons de valência que o Fe)

Entre os metais de transição com mais elétrons de valência que o Fe estão incluídos o Co, Ni e o Rh.

O Co se localiza à direita do Fe na Tabela Periódica e seu efeito na magnetostricção de amostras monocristalinas foi avaliado por Restorff *et al.* (2002). Adições de 1 a 15% at. de Co foram feitas em amostras Fe-Ga contendo entre 16 e 19,3% at. de Ga, próximo ao primeiro máximo. Quando a concentração de Co é aumentada, reduções significativas na magnetostricção $(3/2)\lambda_{100}$ ocorrem. A adição de 1% at. de Co aparentemente não reduziu a magnetostricção da liga Fe-Ga, entretanto, adições acima de 1% at. de Co resultaram em uma redução de cerca de 30% na magnetostricção (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Resultados de adições de Ni às ligas do sistema Fe-Ga foram reportadas por Clark *et al.* (2001, 2002) e Restorff *et al.* (2002). Eles prepararam dois monocristais de Fe-Ga-Ni: $\text{Fe}_{81,5}\text{Ga}_{16}\text{Ni}_{2,5}$ e $\text{Fe}_{86}\text{Ga}_{11}\text{Ni}_3$. O principal objetivo de Clark com a adição do Ni foi o de reduzir a magnitude da magnetostricção negativa λ_{111} e, consequentemente, reduzir a anisotropia magnetocristalina, tal como acontece quando o Ni é adicionado ao Fe puro. Valores de λ_{111} para as duas amostras apresentaram uma diminuição em magnitude, conforme o esperado, entretanto, em ambos os casos também ocorreu uma grande redução na magnetostricção λ_{100} em comparação com a liga binária. Essa redução foi de cerca de 19% para a liga com 2,5% at. de Ni e de cerca de 48% para a liga com 3% at. de Ni (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Amostras monocristalinas de $\text{Fe}_{89}\text{Ga}_{9,5}\text{Rh}_{1,5}$, $\text{Fe}_{80,9}\text{Ga}_{17,2}\text{Rh}_{1,9}$ e $\text{Fe}_{79}\text{Ga}_{18,6}\text{Rh}_{2,4}$ foram preparadas em um esforço para aumentar a magnetostricção através da inibição da região de coexistência das fases desordenada A2 e ordenada D0₃, onde uma grande diminuição na magnetostricção é observada. Entretanto, as adições de Rh resultaram em uma diminuição de 15 a 30% na magnetostricção quando comparada com as ligas binárias. Foi presumido que a estabilização da fase ordenada D0₃ também ocorre com as adições de Co, Ni e Rh, resultando em menores valores de magnetostricção $(3/2)\lambda_{100}$ (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

2.6.5.3 Adições ternárias de Al e Sn

O gráfico da Figura 2.19 mostra que quando a concentração de Al foi aumentada em ligas $\text{Fe}_{87}\text{Ga}_{13-x}\text{Al}_x$ monocristalinas, a magnetostricção diminuiu continuamente e de modo linear, seguindo o comportamento da regra da mistura para os comportamentos das ligas Fe-Ga e Fe-Al. Reduções significativas na magnetostricção foram verificadas com adições de Al superiores a 10% at. (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Figura 2.19 – Magnetostricção $(3/2)\lambda_{100}$ em função da concentração de Al de amostras monocristalinas $\text{Fe}_{87}\text{Ga}_{13-x}\text{Al}_x$, adaptado de Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007).

Como o Sn tem raio atômico maior que o Ga, foi presumido que ele deformaria ainda mais a rede do Fe, resultando em um aumento da magnetostricção. O Sn tem solubilidade extremamente baixa no $\text{Fe}\alpha$, por isso, as adições foram mantidas em concentrações menores do que 2% at. de Sn. O processo de tempera em água foi realizado nas amostras como um esforço de aumentar a solubilidade do Sn em temperatura ambiente. As adições de Sn aumentaram a magnetostricção das ligas binárias Fe-Ga. Estes aumentos variaram de 0% para a liga $\text{Fe}_{80,8}\text{Ga}_{17,6}\text{Sn}_{1,6}$ até 18% para a liga $\text{Fe}_{86,2}\text{Ga}_{12,4}\text{Sn}_{1,4}$ (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

De fato, as adições de Sn foram as únicas capazes de aumentar a magnetostricção das ligas Fe-Ga. Foram reportados aumentos de 20 a 30 ppm nas ligas ternárias Fe-Ga-Sn com concentrações de Sn menores do que 2% at. e concentrações de Ga menores do que

18% at. Entretanto, a liga com 19,2% at. de soluto (Ga + Sn) não apresentou aumento na magnetostricção quando comparada com a liga binária $\text{Fe}_{80,8}\text{Ga}_{19,2}$ (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

2.6.5.4 Adições ternárias em ligas Fe-Ga policristalinas

Substituições do Ga por Al em ligas policristalinas crescidas direcionalmente foram discutidas em um artigo por Srisukhumbowornchai e Guruswamy (2001). Neste artigo, o Ga é substituído por 5, 10 e 15% at. de Al em ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$. O efeito resultante na magnetostricção é uma significativa redução quando a substituição de Ga por Al excede 5% at. Entretanto, os trabalhos posteriores de Mungsantisuk *et al.* (2004, 2005) em ligas similares, estendeu a substituição até 10% at. sem uma redução severa na magnetostricção. Além da liga ternária Fe-Ga-Al, Mungsantisuk *et al.* (2004) também examinaram adições de Sn, Si, Ge, Ni e Co às ligas Fe-Ga policristalinas. A magnetostricção foi severamente reduzida quando 2,5% at. de Sn, Si ou Ge substituiu o Fe na mesma liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e mostrou redução ainda maior com substituições de 5% de Ni e 5% de Co. Os trabalhos preliminares foram complementados com a substituição do Ga pelo Be na liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$. Estes resultados mostraram somente uma pequena redução na magnetostricção com as substituições de Ga por 2,5% at. de Be (de 228 para 216 ppm) e 7,5% at. de Be (de 228 para 194 ppm) (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Bormio-Nunes *et al.* (2005) continuaram a exploração das substituições do Fe por Co e Ni na liga $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ e estudaram também a substituição do Ga pelo Al na mesma liga binária. Lingotes de $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$, $\text{Fe}_{78}\text{Co}_7\text{Ga}_{15}$, $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_7\text{Ga}_{15}$ e $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{10}\text{Al}_5$ foram preparados em forno a arco e cadinho de cobre refrigerado a água. As medidas das ligas ternárias resultaram em valores de magnetostricção maiores que o valor da magnetostricção da liga binária $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ (41 ppm), indicando que as substituições de Ga por Al e de Fe por Co ou Ni aumentam a magnetostricção das ligas binárias policristalinas. O valor máximo foi de 75 ppm em $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{10}\text{Al}_5$, que corresponde a um aumento de 83% em relação à magnetostricção da liga $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ binária. Finalmente, a pesquisa realizada por Dai *et al.* (2003) se concentrou nas substituições do Fe pelo Co (7 e 10% at.) nas ligas $\text{Fe}_{90}\text{Ga}_{10}$, $\text{Fe}_{88}\text{Ga}_{12}$ e $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$. Eles concluíram que substituições por Co, nas concentrações investigadas, se por um lado aumentaram a temperatura de Curie e reduziram o módulo de

elasticidade, por outro resultaram em uma significativa redução na magnetostricção da liga $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$, de 320 ppm nesta liga binária para 90 ppm na liga ternária $\text{Fe}_{76}\text{Ga}_{17}\text{Co}_7$ temperada em água (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

Portanto, em quase todos os casos, as adições ternárias de metais de transição reduziram os valores de magnetostricção em relação à liga binária Fe-Ga. A maioria das adições ternárias estabilizou a ordem química D0_3 o que pode ter sido a contribuição primária para a redução observada na magnetostricção. A alteração da estrutura eletrônica através da adição de elementos com mais ou menos elétrons de valência que o Fe não produz mudanças sistemáticas na magnetostricção. Para as adições de Sn, cuja solubilidade é bastante limitada, não foi observada uma redução na magnetostricção quando comparada com a liga binária equivalente e, em baixas concentrações de Ga, foi até verificado um aumento na magnetostricção. As adições de Al, cujo efeito no acoplamento magnetoelástico do Fe é similar ao efeito do Ga, resultam na relação da regra da mistura entre os comportamentos magnetostrictivos das ligas Fe-Ga e Fe-Al (SUMMERS; LOGRASSO; WUN-FOGLE, 2007).

2.6.6 Ligas ternárias Fe-Ga-Y e Fe-Al-Y (Y = C, B e N)

As adições de átomos intersticiais podem ser benéficas às ligas Fe-Ga e Fe-Al. A seguir é apresentada uma revisão dos trabalhos publicados na literatura sobre o efeito do C, B e N nas propriedades magnetostrictivas e mecânicas das ligas Fe-Ga e Fe-Al.

2.6.6.1 Propriedades magnetostrictivas

O primeiro trabalho com adição ternária de um átomo intersticial às ligas Fe-Ga e subsequente medida de magnetostricção foi o de Kubota e Inoue (2004). Eles adicionaram 15% at. de B à liga $\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18}$ para obter ligas amorfas pela técnica de solidificação rápida “melt-spinning”. O B é um dos elementos frequentemente utilizados para se produzir vidros metálicos, já que ele atua dificultando o processo de cristalização sob elevadas taxas de resfriamento na solidificação. O objetivo de Kubota e Inoue era o de avaliar o efeito da

cristalização a partir da liga amorfa na magnetostricção. Eles observaram a magnetostricção de 30 ppm na liga amorfa e de até 62 ppm na liga cristalizada após o tratamento térmico adequado. A maior magnetostricção da liga $(\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18})_{0,85}\text{B}_{15}$ cristalizada foi atribuída à precipitação da solução sólida A2 com elevada concentração de Ga a partir da fase amorfa.

A primeira pesquisa de fato com o objetivo específico de avaliar a influência do B na magnetostricção e estrutura de fases de ligas Fe-Ga foi feito por Gong, Jiang e Xu (2006) – artigo publicado em chinês incluindo resumo e legendas dos gráficos em inglês. Eles estudaram amostras das ligas policristalinas $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ brutas (ou como-solidificadas) e tratadas termicamente com a adição de 1 a 20% at. de B. Seus resultados mostraram que a magnetostricção chegou a ser aproximadamente 5% maior na liga com B, em relação à liga binária com a mesma proporção de Fe e Ga. O valor máximo foi observado com a adição de cerca de 1% at. de B na amostra como-solidificada, sendo a magnetostricção total ($\lambda_L - \lambda_T$) de 45 ppm.

Um ano depois, Clark *et al.* (2007) explorando a adição de diversos metais de transição e do C às ligas Fe-Ga verificaram que somente o C teve um efeito benéfico na magnetostricção. Adições de 0,07 a 0,14% at. de C aumentaram a magnetostricção das ligas Fe-Ga resfriadas lentamente para valores comparáveis aos das ligas temperadas. Assim, eles sugeriram que a adição de outros átomos pequenos, tais como o B e o N, também poderia produzir o mesmo efeito do resfriamento rápido na liga binária. Estes átomos entrariam nos interstícios octaédricos da rede CCC do $\text{Fe}\alpha$ inibindo o ordenamento indesejável D0_3 . Além disso, a incorporação destes elementos poderia gerar distorções tetragonais dentro da rede do Fe, o que contribuiria para o aumento do acoplamento magnetoelástico.

Após Clark e seus colaboradores publicarem sua hipótese, vários trabalhos se sucederam buscando explorar o efeito de adições ternárias de C, B ou N nas propriedades magnéticas e também mecânicas das ligas Fe-Ga e Fe-Al. Neste contexto, Lou *et al.* (2007) estudaram adições de B na faixa de 0 a 21% at. em amostras da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ obtidas por deposição em substrato de Si. Conforme indicado por seus resultados, esta liga tornou-se amorfa somente em concentrações acima de 9% at. de B. Os valores máximos de magnetostricção foram de 40 ppm na amostra cristalizada com a adição de 6% at. de B e de 70 ppm na amostra amorfa com a adição de 12% at. de B. A magnetostricção foi maior do que a da liga binária em todas as concentrações de B.

Uma pesquisa mais abrangente foi realizada por Huang e seus colaboradores (2008, 2010). Eles estudaram o efeito do C, B e N na magnetostricção de monocristais das ligas Fe-Ga e Fe-Al. Seus resultados confirmaram que a adição de B e N atua de modo similar à adição de C, aumentando a magnetostricção em uma larga faixa de composição em ambos os sistemas, conforme pode ser verificado nas Figuras 2.20 (a) e (b). Por exemplo, a magnetostricção $(3/2)\lambda_{100}$ da liga ternária $\text{Fe}_{81,22}\text{Ga}_{18,7}\text{B}_{0,08}$ resfriada lentamente foi de 350 ppm, o que é comparável a $(3/2)\lambda_{100}$ da liga binária temperada com a composição similar. A magnetostricção da liga ternária temperada foi ainda maior, chegando a atingir 383 ppm (Figura 2.20 (a)). Com base no fato de que o máximo da magnetostricção da liga binária ocorre na borda do campo da fase A2, eles interpretaram que o átomo intersticial estaria aumentando o limite de solubilidade de Ga nesta fase, uma vez que a magnetostricção máxima ocorreu numa concentração maior de Ga na liga ternária, quando em comparação com a liga binária na mesma condição de resfriamento. No caso das ligas Fe-Al, eles adicionaram o C na faixa de 0,03 a 0,19% at., em amostras com 13,4 a 23,5% at. de Al. Seus resultados mostraram que a magnetostricção das amostras temperadas em concentrações de até cerca de 18% at. de Al (região da fase A2) é aproximadamente igual a magnetostricção das mesmas ligas resfriadas lentamente, o que é similar ao que acontece nas ligas Fe-Ga-C. Entretanto, em maiores concentrações de Al, a magnetostricção das amostras temperadas é ligeiramente menor do que a das ligas resfriadas lentamente (veja a Figura 2.20 (b)).

Figura 2.20 – Magnetostricção $(3/2)\lambda_{100}$ para duas condições de resfriamento de

(a) ligas Fe-Ga com adições de N e B e (b) e ligas Fe-Al com adições de C,

adaptado de Huang *et al.* (2008, 2010).

Resultados parecidos foram reportados por Hall (1959), indicando que a têmpera reduz a magnetostricção das ligas Fe-Al nesta faixa de composição. Huang e seus colaboradores (2010) sugeriram que esta resposta diferente ao tratamento térmico das ligas Fe-Ga e Fe-Al pode ser devido às diferentes transições de fases nestes dois sistemas. Em um trabalho prévio, eles haviam mostrado que a têmpera das ligas Fe-Ga pode manter a fase A2 e prevenir a formação de D0₃ perto do contorno da fase A2. Por outro lado, a têmpera não retém completamente a fase A2 no sistema Fe-Al. Por exemplo, o tratamento térmico de solubilização seguido pela têmpera na liga Fe₇₇Al₂₃ não suprimiu completamente o ordenamento, e a fase B2 (FeAl) foi encontrada embutida na matriz A2 desordenada. A fase B2 se transforma em D0₃ com o resfriamento lento. Enquanto a fase D0₃ é ferromagnética em temperatura ambiente, a fase B2 é paramagnética. Portanto, elas respondem de maneira diferente ao campo magnético aplicado. Isto pode explicar porque não há melhoramento na magnetostricção nas ligas Fe-Al-C acima de 18% at. de Al.

Palm e Inden (1995) publicaram três seções isotérmicas do sistema Fe-Al-C, sendo uma em 1000 °C, a mesma temperatura utilizada para a solubilização das ligas estudadas por Huang e seus colaboradores. Neste diagrama é possível ver que o limite da fase A2 se move para maiores concentrações de Al pela adição de C. Como o Al e o Ga pertencem ao mesmo grupo na Tabela Periódica e possuem diagramas binários Fe-Ga e Fe-Al muito similares, este aumento de solubilidade da fase A2 corrobora com a hipótese de Huang, de maior solubilização também nos sistemas Fe-Ga-C e Fe-Ga-B.

Um estudo do comportamento estrutural e magnetostrictivo de ligas Fe-Ga-B policristalinas foi realizado por Basumatary *et al.* (2010). Eles produziram amostras de (Fe₇₇Ga₂₃)_{1-0,01y}B_y com y = 0 a 0,1% at. de B e utilizaram a técnica de Mössbauer para tentar entender as mudanças que ocorrem no equilíbrio de fases com a adição de B. Seus resultados mostraram que a segregação de B nos contornos de grão reduz a energia de superfície e, deste modo, coíbe a nucleação da fase ordenada D0₃, levando à diminuição de sua fração volumétrica e, conseqüentemente, ao aumento da magnetostricção. Uma vez que a fase L1₂ se forma a partir de D0₃ pela reação eutetóide, a fração volumétrica desta fase ordenada também diminuiu com a adição de B. Segundo Basumatary, uma maior magnetostricção em menores campos magnéticos é considerada a característica mais importante no projeto de transdutores ou atuadores. Deste ponto de vista, a magnetostricção longitudinal de cerca de 83 ppm da liga (Fe₇₇Ga₂₃)_{0,999}B_{0,1} foi a mais importante, já que foi maior em menores campos magnéticos.

2.6.6.2 Propriedades mecânicas

Paralelamente ao estudo da influência da adição de átomos pequenos na magnetostricção das ligas Fe-Al e Fe-Ga, alguns autores avaliaram também o efeito destes átomos sobre as propriedades mecânicas e de fratura das ligas ternárias, tendo sempre como referência as ligas binárias. Esta pesquisa se concentrou principalmente nas adições de B, uma vez que este elemento já é bastante utilizado para melhorar a ductilidade de ligas e compostos intermetálicos. O primeiro trabalho desta natureza foi conduzido por Na e Flatau (2008) em chapas laminadas de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ com a adição de 0,5 e 1,0 % at. de B. Nas ligas binárias Fe-Ga, está propensa a ocorrer a fratura frágil ao longo dos contornos de grão. A presença do B mudou o modo de fratura de intergranular facetada (frágil) na liga binária para transgranular por clivagem (mais dúctil) na liga ternária, melhorando a laminabilidade da liga. Na e Flatau também avaliaram a relação entre a magnetostricção e a textura das chapas laminadas e recristalizadas da liga $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$. Seus resultados mostraram que a magnetostricção das chapas como-laminadas foi menor que a magnetostricção das chapas recozidas e temperadas. Eles atribuíram isto ao fato dos grãos deformados não terem sofrido a recristalização secundária (crescimento anormal de grãos) promovida pelo tratamento térmico de recozimento. Eles também observaram que a formação da textura Goss $\{110\}<001>$ predominante, após o recozimento em 1200°C por 6 h, foi acompanhada por um aumento significativo na magnetostricção, chegando a alcançar 160 ppm na liga $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$.

Li *et al.* (2009, 2010, 2011) e Gao *et al.* (2009) também reportaram que adições de B, além de aumentar a magnetostricção, melhoraram significativamente a ductilidade e resistência mecânica de ligas Fe-Ga policristalinas. Por exemplo, no ensaio de tração em temperatura ambiente da liga binária $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$, ocorreu praticamente só a deformação elástica e o limite de ruptura – ou resistência, neste caso – foi de 351 MPa. Na mesma liga com 0,5% at. de B adicionado, o limite de escoamento foi de 401 MPa e o limite de resistência foi de 527 MPa, com a fratura ocorrendo após 0,6% de alongamento. Com 1,0% at. de B adicionado estes limites foram ainda maiores, sendo o limite de escoamento de 446 MPa e o limite de resistência de 548 MPa, com a fratura ocorrendo após 3,56% de alongamento. Portanto, um aumento de até 56% no limite de resistência da liga binária foi constatado com a adição de B. Além disso, o aumento do alongamento com a presença do B indicou um aumento da ductilidade e, conseqüentemente, da conformabilidade da liga,

ou seja, de sua capacidade de ser conformada mecanicamente sem a ocorrência da fratura. Para justificar este aumento da resistência e ductilidade, Li e Gao assumiram que a segregação interfacial de B diminuiu a energia dos contornos de grão e aumentou a sua coesão. A presença do B nos contornos também estaria promovendo a extensão da mobilidade de discordâncias e do escorregamento, reduzindo assim a tensão interna. Além disso, eles observaram que os grãos foram refinados, levando ao aumento da área dos contornos de grãos, o que causa a elevação da resistência à propagação de trincas. As trincas interrompem a sua propagação ou mudam a sua direção devido as diferentes orientações entre os grãos, ao invés de formar uma nova trinca. Nas medidas de magnetostricção, Li e Gao obtiveram cerca de 50 ppm na liga $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,99}\text{B}_1$ policristalina, previamente recozida e temperada em água. Li e seus colaboradores (2009, 2010, 2012) também estudaram a relação entre a magnetostricção e a textura das chapas laminadas e recristalizadas das ligas $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,99}\text{B}_1$ e $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,995}\text{B}_{0,5}$. Seus resultados mostraram que, de modo geral, a magnetostricção aumentou com a diminuição da quantidade de deformação na laminação e aumento do tempo e temperatura de recozimento (LI *et al.*, 2009). Eles sugeriram que o aumento da perfeição cristalina e estrutural e a predominância da textura cúbica $\{001\}\langle 100 \rangle$ ideal após a recristalização secundária, foram os fatores responsáveis pelo aumento da magnetostricção, que chegou a alcançar 206 ppm na direção de laminação com o recozimento em 1100°C por 5 h (LI *et al.*, 2010). Além disso, eles consideraram que o Fe_2B que se formou na matriz das ligas Fe-Ga-B, atuou como inibidor do crescimento primário de grãos, promovendo a recristalização secundária de textura cúbica no final do processo de recozimento (LI *et al.*, 2012).

A revisão da literatura mostrou que as adições de elementos de pequeno tamanho atômico, tais como o C, o N e principalmente o B às ligas Fe-Ga e Fe-Al, são ou podem ser vantajosas para a magnetostricção e propriedades mecânicas destas ligas. A Tabela 2.7 resume os valores de magnetostricção publicados nos artigos revisados. Para fins de análise e comparação durante o prosseguimento da leitura deste texto, foram indicados nesta tabela somente os valores de magnetostricção $(3/2)\lambda_s$ das ligas com composição e histórico de processamento similares – ou que mais se aproximam – às do presente trabalho de doutorado.

Tabela 2.7 – Valores de magnetostricção $(3/2)\lambda_s$ das ligas Fe-Ga-B reportados na literatura.

Autores	Composição	Forma	Condição	λ (ppm)
Basumatary <i>et al.</i> (2010)	$(\text{Fe}_{77}\text{Ga}_{23})_{0,999}\text{B}_{0,1}$	Lingote	Recozido e temperado	83_L $(53)_L$
Na e Flatau (2008)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	Chapa	Como-laminada	35
Li <i>et al.</i> (2009)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	Chapa	Como-laminada	40
Li <i>et al.</i> (2012)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	Chapa	Como-laminada	31
Gong, Jiang e Xu (2006)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$	Lingote	Como-solidificado	69 (65)
Gong, Jiang e Xu (2006)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$	Lingote	Como-solidificado	54_L $(50)_L$
Na e Flatau (2008)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$	Chapa	Como-laminada	50
Gao <i>et al.</i> (2009)	$(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,99}\text{B}_1$	Lingote	Recozido e temperado	50_L $(42)_L$
Li <i>et al.</i> (2010)	$(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,99}\text{B}_1$	Chapa	Como-laminada	50
Lou <i>et al.</i> (2007)	$(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,97}\text{B}_3$	Filme	Como-depositado	33_L $(23)_L$

L: Magnetostricção longitudinal (λ_L). Os valores de λ entre parênteses são das ligas sem o B.

Na Tabela 2.8 são apresentadas as principais propriedades físicas dos componentes das ligas binárias e ternárias estudadas neste trabalho. Além disso, para se ter uma noção de quanto cada componente pode distorcer a rede do Fe α , na Figura 2.21 eles são comparados em uma escala de diâmetros atômicos.

Tabela 2.8 – Propriedades físicas do Fe, Ga, Al e B.

Propriedade (20°C)	Fe α	Ga α	Al	B
Número Atômico	26	31	13	5
Estrutura Eletrônica	[Ar]4s ² 3d ⁶	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Ne]3s ² 3p ¹	[He]2s ² 2p ¹
Eletro-negatividade	1,83	1,81	1,61	2,04
Valência	2, 3, 4 ou 6	2 ou 3	3	3
Raio Atômico (nm)	0,124	0,135	0,143	0,097
Estrutura Cristalina	CCC	Ortorrômbica	CFC	Romboédrica
Parâmetros de Rede (nm)	$a = 0,28665$	$a = 0,45192$ $b = 0,76586$ $c = 0,45258$	$a = 0,40494$	$a = 0,49179$
Massa Atômica (g/mol)	55,847	69,723	26,982	10,811
Massa Específica (g/cm ³)	7,874	5,907	2,699	2,34
Ponto de Fusão (°C)	1538	29,77	660,32	2075
Ponto de Ebulição (°C)	2861	2204	2519	4000
Pressão de Vapor em 1500°C (Pa)	21,2	581,3	59,5	-
Susceptibilidade Magnética (10 ⁻⁶ cm ³ mol ⁻¹)	-	-21,6	+16,5	-6,7
Classificação Magnética	ferromagnético	diamagnético	paramagnético	diamagnético

Fonte: American Society for Metals (1998), David (2005), Shackelford (2001).

Figura 2.21 – Escala comparativa de diâmetros atômicos, a partir de dados de Shackelford (2001).

2.7 APLICAÇÕES DOS MATERIAIS MAGNETOSTRICTIVOS

Os materiais magnetostrictivos são uma classe dos “materiais inteligentes” que podem converter energia entre as formas *magnética* e *elástica*. Por essa razão, dispositivos baseados nestes materiais são frequentemente chamados de *transdutores*. Devido à natureza bidirecional desta troca de energia, os materiais magnetostrictivos são utilizados como *atuadores*, *sensores* e *aproveitadores de energia* (DAPINO, 2002). Estas três classes de aplicações serão definidas a seguir. Também serão mencionados alguns dispositivos desenvolvidos e materiais magnetostrictivos utilizados.

2.7.1 Atuadores

Os *atuadores magnetostrictivos* são dispositivos que transformam a energia magnética em energia mecânica (ou elástica). Em essência, eles são constituídos por barras magnetostrictivas, geralmente submetidas à tensões compressivas e polarizadas por um campo magnético estático, que se alongam sob a excitação de um campo magnético dinâmico ou quase-estático de um solenoide (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005). O número de aplicações em atuadores baseadas em materiais magnetostrictivos está crescendo continuamente como consequência da elevada densidade de energia, força, larga faixa de frequência de operação e rápida resposta que estes materiais proporcionam. Os atuadores têm sido empregados nas seguintes aplicações: transdutores sonares, fontes e amortecedores de vibração, posicionadores lineares de alta precisão, tomógrafos geológicos, eletroválvulas (injeção de combustível e aplicações criogênicas), microbombas (cabeças de impressoras jato de tinta e bombeamento de sangue), limpeza ultrassônica (odontológica e industrial), motores lineares e rotativos, relês rápidos, atuadores de auto bloqueamento (robótica), espelhos deformáveis, obturadores rápidos e focagem automática (óptica), alto-falantes, etc. Como o Terfenol-D possui grande habilidade para produzir força, resposta rápida e movimentos precisos com considerável potência, ele é o principal material utilizado em atuadores (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

2.7.2 Sensores

Os *sensores magnetostrictivos* são dispositivos que transformam energia mecânica em energia magnética. A geometria destes dispositivos varia significativamente de uma aplicação para outra, mas o princípio de funcionamento permanece o mesmo: bobinas de captura medem a variação de fluxo magnético gerada pelas mudanças na tensão mecânica aplicada ao material (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005). Outros materiais, como aqueles com magnetorresistência gigante (GMR) ou que apresentem efeito Hall significativo, também podem ser usados para medir a mudança no estado magnético, ou seja, para a conversão da energia magnética em energia elétrica (BENATAR, 2005). De fato, o termo “sensor”, neste caso, é utilizado para indicar os atributos dos materiais magnetostrictivos que facilitam a geração de sinais elétricos em resposta a excitações mecânicas, tais como força, deformação e torque (DAPINO, 2002). Os melhores materiais para sensores magnetostrictivos não são aqueles com magnetostricção gigante, mas sim aqueles que podem converter energia elástica em magnética com uma eficiência próxima de 100%, de modo a minimizar a perda de sinal. Essa condição favorece então materiais com maiores coeficientes de acoplamento magnetoelástico (k) e menores perdas possíveis. O Metglas é um material frequentemente utilizado nos sensores magnetostrictivos (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

Os materiais magnetostrictivos têm sido empregados como sensores de força/pressão, torque, deformação e posição, em magnetômetros e geradores de potência. De modo geral, estes sensores encontram aplicação em equipamentos de agricultura, indústria automotiva, área de defesa e aeroespacial, construção de equipamentos e mineração, equipamentos médicos, indústria de petróleo e petroquímica, indústria metalúrgica, indústria farmacêutica, geração de energia, etc.

Um exemplo de dispositivo fornecido comercialmente é o sensor de posição linear, que é feito com um material magnetostrictivo como guia de onda acústico (elemento sensor). Conforme mostrado na Figura 2.22 (a), este dispositivo consiste de um magneto permanente móvel que desliza ao longo do guia de onda e é conectado ao objeto que se deseja medir a posição, um emissor/receptor que envia ou recebe um pulso de corrente através do guia de onda e, um amortecedor que previne reflexões de onda indesejáveis. O princípio de operação do sensor é o seguinte: o emissor envia um pulso de corrente através do guia de onda que produz um campo magnético circunferencial, o qual interage

localmente com o campo magnético axial do magneto. O campo helicoidal instantâneo resultante desta interação produz uma torção no guia (efeito Wiedemann) no nível do magneto, conforme mostrado na Figura 2.22 (b). Este pulso de torção então se propaga de volta ao receptor. Os tempos de trânsito dos pulsos original e refletido fornecem uma medida da localização do magneto ao longo do guia de onda. Este sensor é usado para medir o nível de líquidos quando o magneto é acoplado a uma boia ou para a determinação da posição de outros elementos com elevada precisão (DAPINO, 2002). O material magnetostrictivo geralmente utilizado como guia de onda é uma liga de Ni. O primeiro produto baseado nesta tecnologia foi registrado pela MTS Systems Corporation sob o nome de “Temposonics”, e mais tarde a Equipiel registrou um produto similar sob o nome “Captosonic” (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005; NYCE, 2003).

Figura 2.22 – (a) Sensor magnetostrictivo de posição linear e sinal na bobina de captação lido no osciloscópio; (b) princípio de funcionamento do sensor, adaptado de Nyce (2003).

2.7.3 Aproveitadores de energia

Outra aplicação na qual os sensores magnetostrictivos são bastante promissores é na área de captação ou aproveitamento de energia. O aproveitamento de energia por materiais magnetostrictivos é o processo pelo qual a energia mecânica derivada de uma fonte externa de vibração é transformada em energia elétrica para a alimentação de dispositivos de baixa potência. Por muitas décadas, pessoas têm procurado por meios de aproveitar a energia de vibrações, calor, movimento ou luz de fontes externas. A motivação por trás desta busca vem do desejo de criar sensores e dispositivos eletrônicos sem-fio e sem a necessidade de baterias. Esta busca pelo aproveitamento de energia também é

bastante motivada pelas questões climáticas e ambientais (WIKIPEDIA, 2011). Atualmente já existem aplicações para o aproveitamento da energia de vibração ou força utilizando cerâmicas piezoelétricas. Entretanto, ainda são poucos os produtos comerciais sendo efetivamente usados. Isso se deve principalmente à baixa resistência destes materiais ao ambiente, ou seja, eles são muito frágeis para serem flexionados ou tracionados durante o processo de vibração. Além disso, eles também exibem alta impedância de saída, e por isso transferem somente pequenas quantidades de energia para dispositivos externos (UENO; YAMADA, 2011).

Porém, a utilização de ligas magnetostrictivas à base de Fe-Ga tem a tendência de crescer nos próximos anos a partir do desenvolvimento de dispositivos mais robustos, capazes de operar por longos períodos em ambientes mecanicamente severos.

Em um artigo recente, Ueno e Yamada (2011) demonstraram o princípio de geração de potência para um micro dispositivo aproveitador de energia utilizando a liga Fe-Ga.

O dispositivo consiste de duas barras de Fe-Ga combinadas com duas juntas de Fe, bobinas de captura e um magneto permanente de polarização, conforme mostrado na Figura 2.23 (a). As barras de Fe-Ga são recozidas sob uma tensão compressiva para promover uma anisotropia uniaxial, de tal modo que a variação de fluxo ocorra tanto sob tensão de tração como sob tensão de compressão. O magneto permanente é anexado à estrutura para fornecer um fluxo de polarização magnética para as barras. Quando uma força de flexão é exercida no movedor, conforme mostrado na parte superior da Figura 2.23 (b), a estrutura dobra como um cantiléver, isto é, uma tensão compressiva é aplicada a uma barra e uma tensão trativa é aplicada à outra, ambas na direção longitudinal. A compressão causa uma redução de fluxo magnético, enquanto que a tração causa um aumento de fluxo magnético, como um resultado do efeito magnetostrictivo inverso (efeito Villari). Conforme mostrado na parte inferior da Figura 2.23 (b), com a vibração do dispositivo, o tempo de variação dos fluxos causado pela flexão periódica gera uma voltagem nas bobinas, de acordo com a lei de Faraday da indução.

Figura 2.23 – (a) configuração do dispositivo e (b) princípio de funcionamento
(topo: tensões aplicadas às barras de Fe-Ga; base: geração de energia elétrica
com a vibração), adaptado de Ueno e Yamada (2011).

Segundo Ueno e Yamada, este aproveitador de energia tem vantagens sobre outros tipos de dispositivos convencionais, tais como aqueles usando materiais piezoelétricos, tanto em relação ao tamanho como em eficiência, além disso, ele é mecanicamente robusto, tem baixa impedância elétrica e a estrutura precisa de uma pequena força para gerar eletricidade.

No período de elaboração deste texto, uma busca no sítio do Google (2011) por patentes (filtro “Patents”) contendo o termo “magnetostriction” já gerava algo em torno de 16400 resultados, o que deixa evidente a importância ou potencial da magnetostricção para diversos tipos de aplicações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados para a obtenção e caracterização das ligas Fe-Ga-B e Fe-Al-B.

3.1 PRODUÇÃO DAS LIGAS E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma mostrando a rota completa de preparação e caracterização das amostras Fe-Al-B e Fe-Ga-B. Em algumas etapas da preparação, estão indicadas as formas da liga antes e depois do processamento. As etapas deste fluxograma serão descritas a seguir.

Figura 3.1 – Fluxograma de produção e caracterização das ligas.

3.1.1 Limpeza, pesagem e fusão dos componentes

Foram produzidas amostras policristalinas de ligas com as composições nominais $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$, $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ e $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$ para $y = 0,0$ a $2,0\%$ at. de B, e intervalo de composição $\Delta y = 0,5\%$ at. de B, sendo, portanto, cinco amostras para cada grupo de ligas. As fórmulas indicam entre parênteses que as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$, cujas composições correspondem aos máximos da magnetostricção indicados na Figura 2.9, são mantidas com a adição de B, ou seja, o B substitui ambos os metais nas ligas binárias, de modo a manter as suas proporções atômicas constantes. Por exemplo, a liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ com $1,0\%$ at. de B adicionado será representada por $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,99}\text{B}_{1,0}$, cuja composição nominal será $\text{Fe}_{79,2}\text{Al}_{19,8}\text{B}_{1,0}$, o que indica que 80% deste 1% de B substitui o Fe e 20% substitui o Al, assim, a proporção entre o Fe e o Al da liga binária é mantida na liga ternária.

Para a produção das ligas Fe-Al-B e Fe-Ga-B, foram usados Fe, Al, Ga e B, com pureza mínima de 99,99%.

O Fe e o Al foram submetidos à limpeza antes da fusão para minimizar a contaminação com óxidos ou sujeiras. A limpeza do Fe foi feita em três estágios, a decapagem através da imersão do Fe em solução com 10% de ácido nítrico e 90% de etanol (Nital 10%) (PETZOW, 1978), remoção do ácido em água corrente e banho em acetona sob ultrassom. Já a limpeza do Al consistiu da decapagem pela imersão em solução com cerca de 5% de ácido sulfúrico e 90% de água destilada (PETZOW, 1978), remoção do ácido em água corrente e banho em metanol sob ultrassom.

O Ga foi utilizado sem a limpeza prévia pelo fato de ter apresentado uma boa qualidade superficial (prateado brilhante) e porque a limpeza poderia tornar-se problemática em decorrência do baixo ponto de fusão deste metal ($\sim 30^\circ\text{C}$), o que indica que ele tem a possibilidade de fundir durante o ataque químico, dependendo do calor da reação. O B também foi utilizado diretamente porque também apresentava boas características superficiais (preto brilhante).

As massas dos componentes necessárias para a produção dos lingotes com as composições desejadas foram determinadas através das Equações 3.1 a 3.4, mostradas a seguir:

$$m_T = x \cdot (1 - 0,01 \cdot y) \cdot M_{Al,Ga} + [100 - x \cdot (1 - 0,01 \cdot y) - y] \cdot M_{Fe} + y \cdot M_B \quad (3.1)$$

$$m_{Al,Ga} = \frac{m_{liga} \cdot x \cdot (1 - 0,01 \cdot y) \cdot M_{Al,Ga}}{m_T} \quad (3.2)$$

$$m_B = \frac{m_{liga} \cdot y \cdot M_B}{m_T} \quad (3.3)$$

$$m_{Fe} = m_{liga} - m_{Al,Ga} - m_B \quad (3.4)$$

onde x é a concentração de Al ou Ga e y a concentração de B em percentuais atômicos, de acordo com a fórmula química $(Fe_{100-x}[Al,Ga]_x)_{1-0,01y}B_y$, m_{liga} é a massa do lingote da liga, $M_{Al,Ga}$, M_{Fe} e M_B são as massas molares de Al ou Ga, Fe e B, respectivamente, as quais podem ser consultadas na Tabela 2.8. Neste trabalho, foi definido que todos os lingotes teriam a massa de 8 g, o que é suficiente para a extração das amostras para as medidas de nosso interesse. Assim, tomando como exemplo a liga de composição $(Fe_{80}Al_{20})_{0,99}B_1$, onde $x = 20\%$, $y = 1\%$, $m_{liga} = 8$ g e, conforme a Tabela 2.8, $M_{Al} = 26,982$ g/mol, $M_{Fe} = 55,847$ g/mol e $M_B = 10,811$ g/mol, aplicando as Equações 3.1 a 3.4, obtemos as massas:

$$m_T = 20 \cdot (1 - 0,01 \cdot 1) \cdot 26,982 + [100 - 20 \cdot (1 - 0,01 \cdot 1) - 1] \cdot 55,847 + 1 \cdot 10,811 = 4968,137$$

$$m_{Al} = \frac{8 \cdot 20 \cdot (1 - 0,01 \cdot 1) \cdot 26,982}{4968,137} = 0,8603 \text{ g}$$

$$m_B = \frac{8 \cdot 1 \cdot 10,811}{4968,137} = 0,0174 \text{ g}$$

$$m_{Fe} = 8 - 0,8603 - 0,0174 = 7,1223 \text{ g}$$

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 são apresentadas as composições nominais e as massas dos componentes, calculadas pelas Equações 3.1 a 3.4, necessárias para a produção de um lingote de 8 g de cada uma das ligas em estudo neste trabalho. As massas calculadas (ou

nominais), dos materiais precursores das ligas correspondem também às massas obtidas pela pesagem realizada numa balança digital com 0,0001 g de precisão.

Tabela 3.1 – Composição e massa dos componentes das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

y (% at.)	Amostra	Composição nominal	m_{Fe} (g)	m_{Al} (g)	m_{B} (g)
0,0	$\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	$\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	7,1379	0,8621	0,0000
0,5	$(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	$\text{Fe}_{79,6}\text{Al}_{19,9}\text{B}_{0,5}$	7,1301	0,8612	0,0087
1,0	$(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,990}\text{B}_{1,0}$	$\text{Fe}_{79,2}\text{Al}_{19,8}\text{B}_{1,0}$	7,1223	0,8603	0,0174
1,5	$(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,985}\text{B}_{1,5}$	$\text{Fe}_{78,8}\text{Al}_{19,7}\text{B}_{1,5}$	7,1145	0,8593	0,0262
2,0	$(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,980}\text{B}_{2,0}$	$\text{Fe}_{78,4}\text{Al}_{19,6}\text{B}_{2,0}$	7,1066	0,8584	0,0351

Tabela 3.2 – Composição e massa dos componentes das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

y (% at.)	Amostra	Composição nominal	m_{Fe} (g)	m_{Ga} (g)	m_{B} (g)
0,0	$\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$	$\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	6,0971	1,9032	0,0000
0,5	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	$\text{Fe}_{79,6}\text{Ga}_{19,9}\text{B}_{0,5}$	6,0915	1,9013	0,0074
1,0	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,990}\text{B}_{1,0}$	$\text{Fe}_{79,2}\text{Ga}_{19,8}\text{B}_{1,0}$	6,0858	1,8994	0,0149
1,5	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,985}\text{B}_{1,5}$	$\text{Fe}_{78,8}\text{Ga}_{19,7}\text{B}_{1,5}$	6,0800	1,8976	0,0244
2,0	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,980}\text{B}_{2,0}$	$\text{Fe}_{78,4}\text{Ga}_{19,6}\text{B}_{2,0}$	6,0742	1,8959	0,0300

Tabela 3.3 – Composição e massa dos componentes das ligas $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

y (% at.)	Amostra	Composição nominal	m_{Fe} (g)	m_{Ga} (g)	m_{B} (g)
0,0	$\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	$\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$	5,3854	2,6148	0,0000
0,5	$(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	$\text{Fe}_{71,6}\text{Ga}_{27,9}\text{B}_{0,5}$	5,3805	2,6122	0,0073
1,0	$(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,990}\text{B}_{1,0}$	$\text{Fe}_{71,3}\text{Ga}_{27,7}\text{B}_{1,0}$	5,3756	2,6099	0,0147
1,5	$(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,985}\text{B}_{1,5}$	$\text{Fe}_{70,9}\text{Ga}_{27,6}\text{B}_{1,5}$	5,3705	2,6076	0,0220
2,0	$(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,980}\text{B}_{2,0}$	$\text{Fe}_{70,6}\text{Ga}_{27,4}\text{B}_{2,0}$	5,3655	2,6051	0,0294

Os lingotes de Fe-Al-B e Fe-Ga-B foram produzidos em forno a arco voltaico, com eletrodo não consumível de tungstênio, sobre um cadinho de cobre refrigerado a água e em atmosfera inerte de argônio (20 kPa).

Para proporcionar completa homogeneidade das amostras, foram aplicadas quatro fusões em cada lingote. Entre as refusões, o lingote foi girado 180° de modo a garantir que a superfície que estava em contato com o cadinho na fusão antecedente se submetesse à completa fusão na etapa de fusão subsequente. Durante a fusão dos lingotes, foi realizada a fusão simultânea de um “getter” de titânio, o qual atua como um desoxidante neste processo.

A temperatura *liquidus* das ligas binárias, obtidas através dos diagramas de fases Fe-Ga e Fe-Al (MASSALSKI, 1996), e a corrente elétrica aproximada aplicada para promover a fusão dos lingotes são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Temperatura *liquidus* das ligas e corrente aplicada para a fusão.

Liga	Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	Corrente (A)
Fe ₈₀ Al ₂₀	1510	~170
Fe ₈₀ Ga ₂₀	1440	~170
Fe ₇₂ Ga ₂₈	1360	~140

3.1.2 Corte dos lingotes

Os lingotes foram cortados na direção x, conforme indicado na Figura 3.2, utilizando a cortadeira de precisão da marca Buehler, modelo Isomet 1000.

Figura 3.2 – Direções e esquema de corte dos lingotes.

Cada lingote foi cortado em aproximadamente 6 partes úteis, onde as partes centrais (3 e 4) foram separadas para a extração da amostra destinada a medida de magnetostricção e magnetização e as demais partes foram separadas para a caracterização microestrutural. A parte 5 foi separada para a produção de amostras por solidificação rápida pela técnica “splat cooling”. A Tabela 3.5 mostra a técnica a qual cada parte do lingote foi destinada. Algumas técnicas estão indicadas por siglas, cujos significados estão descritos na lista de siglas existente no início desta tese.

Tabela 3.5 – Separação das partes do lingote para a caracterização e solidificação rápida.

Parte	Técnica
1	DRX
2	MEV, EDS, Microdureza
3	Magnetostricção (EEL/USP)
4	Magnetostricção e Magnetização (IFP/TUD)
5	Solidificação rápida (“splat cooling”)
6	Amostra reserva

3.1.3 Preparação metalográfica

Uma amostra de cada lingote (parte 2 na Figura 3.2 e Tabela 3.5) foi submetida à preparação metalográfica para posterior caracterização microestrutural. Este procedimento consiste do embutimento, lixamento, polimento e ataque químico da amostra.

Todas as amostras foram embutidas a quente (~ 150°C) na embutidora Tempopress 2 da Struers, em resina fenólica (baquelite) Multifast Brown da Struers, com carga de 15 kN e tempo de cura de 7 minutos.

O lixamento foi feito em lixadeira rotativa na velocidade de 300 rpm, seguindo a sequência de lixas 180, 220, 400, 600, 1000 e 2400.

O polimento foi realizado em politriz rotativa nas velocidades de 300 e 600 rpm, com pano de polimento DP-Plus da Struers, com adição da suspensão de sílica coloidal OP-U da Struers e água destilada como lubrificante.

O ataque químico para a revelação da microestrutura das amostras Fe-Ga-B foi feito com solução de 3% de ácido nítrico e 97% de etanol (Nital 3%), pela passagem de um algodão umedecido durante 8 segundos. As amostras Fe-Al-B foram atacadas com solução de 20% de ácido sulfúrico e 80% de água destilada (PETZOW, 1978) pelo mesmo método de ataque.

3.1.4 Produção das amostras por solidificação rápida

A solidificação rápida das ligas Fe-Al-B e Fe-Ga-B foi realizada para avaliar o seu efeito sobre a magnetostricção destas ligas. Para isso, utilizou-se a técnica “splat cooling”, num equipamento da marca Edmund Buehler, existente no DEMAR. Primeiramente, foram cortados diversos pedaços irregulares de cerca de 100 mg do lingote (parte 5, Figura 3.2). Estes pedaços foram então refundidos no forno a arco visando torná-los esféricos para a técnica “splat cooling”. Nesta técnica, as amostras são posicionadas no centro de uma bobina através de um suporte de vidro. Ao se acionar a corrente da bobina, a amostra levita no centro e funde por indução. A forma esférica das amostras favorece a levitação. Ao se desligar a corrente da bobina, a gota líquida cai, passa por uma fotocélula e dispara o fechamento de dois pistões móveis de cobre, que prensam a gota, atingindo uma taxa de resfriamento de cerca de 9×10^5 K/s, excedendo o máximo praticável no resfriamento rápido no estado sólido (AZEVEDO; ROGALSKI; SOUSA, 1996). O intervalo de tempo entre o fechamento e o sinal da fotocélula é ajustado de modo que os pistões toquem a gota da amostra em queda quando ela alcança o centro da face dos pistões (JONES, 1973). Os discos resultantes têm um diâmetro de cerca de 20 mm e espessura de 100 μ m (Figura 3.3(b)). Esta técnica permite que a operação completa seja feita em uma atmosfera controlada ou em vácuo e não há problema de contaminação de um cadinho durante a fusão (JONES, 1973). Neste trabalho foi utilizada uma atmosfera inerte de argônio, com pressão de 400 mbar. Na Figura 3.3 (a) é mostrado o equipamento de “splat cooling”. Nesta foto é possível ver a bobina de indução, o suporte de vidro e os pistões de cobre.

Figura 3.3 – Equipamento de solidificação rápida “splat cooling” (a) e o disco produzido (b).

3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Nas subseções a seguir, serão descritos as técnicas e programas computacionais utilizados para a análise da microestrutura das amostras.

3.2.1 Microscopia óptica e eletrônica de varredura

As ligas foram analisadas no microscópio óptico (MO) Leica, modelo DM IRM e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO modelo 1450VP, com filamento de tungstênio. As imagens de MEV foram obtidas no modo de elétrons retroespalhados (ERE), com uma tensão de aceleração de 20 kV e corrente de cerca de 3,2 mA no filamento. Foram obtidas micrografias de cerca de 5 regiões bem espaçadas na seção transversal do lingote (plano x-z, Figura 3.2).

3.2.2 Microanálise composicional por EDS

As concentrações de Fe, Al ou Ga nas ligas foram determinadas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS ou EDX), utilizando o espectrômetro Link ISIS 300 da Oxford Instruments acoplado ao MEV, com a distância de trabalho (WD) de 15 mm e tensão de 20 kV. Esta técnica permite obter a composição através da quantificação da energia dos raios X característicos dos elementos da amostra.

Geralmente, elementos presentes em maior quantidade na amostra são identificados com elevada precisão no EDS, mas quando os elementos estão presentes em quantidades pequenas, podem ocorrer interferências das raias espectrais, diminuindo consideravelmente a precisão. Para esta técnica, considera-se que acima de 10% em peso, um elemento esteja em grande quantidade, entre 1 e 10%, em pequena quantidade e menor do que 1%, em apenas traços (MALISKA, 2004?). Além disso, esta técnica também apresenta problema de interferência e impossibilidade de separação de certos picos que ocorrem em baixa energia (< 3 keV), que é o que ocorre na análise de elementos leves, tais como o B, C, N, O, e F. Nestes casos, a distância entre os picos das famílias K, L ou M se torna tão pequena que impossibilita a definição dos mesmos no espectro. Em geral, considera-se que o EDS é capaz de detectar elementos com número atômico maior do que 11 (MALISKA, 2004?). Portanto, já se esperava que esta técnica não fosse capaz de determinar a concentração de B das amostras, pois além do fato do B possuir um número atômico baixo ($Z = 5$), ele também está presente em pequenas quantidades ou traços nas amostras.

3.2.3 Análise digital de imagens

Visando-se quantificar a fração volumétrica da fase Fe_2B presente nas amostras com B, foi medida a fração desta fase nas micrografias obtidas no MEV, utilizando-se o programa computacional de domínio público ImageJ versão 1.45e (IMAGEJ, 2012). Para isso, foram utilizadas de 10 a 30 micrografias diferentes, com ampliações de 200, 350, 500, 1000 e 2000 vezes. As frações volumétricas foram obtidas da fração de área, conforme a relação da metalografia quantitativa: $V_V = A_A$, onde V_V é a fração volumétrica e A_A a fração de área da fase de interesse.

3.2.4 Medida de dureza

Com o objetivo de se avaliar o endurecimento das ligas com a adição de B, foi obtida a dureza Vickers (HV) das amostras (parte 2, Figura 3.2), através do ensaio de microdureza, que produz uma impressão microscópica no material (SOUZA, 1995). O ensaio foi realizado no microdurômetro modelo Micromet 2004 da marca Buehler. A carga empregada para a realização das impressões foi de 200 gf e o tempo de impressão de 30 segundos. Foram feitas 8 impressões em cada amostra, a partir de uma distância de cerca de 5 impressões da borda, sendo mantida uma distância de cerca de 20 impressões entre cada par de impressão.

3.2.5 Difração de raios X

Para a identificação das fases presentes, sua estrutura e parâmetros de rede, utilizou-se a técnica de difração de raios X aplicada às amostras na forma de pó. Nesta forma, tem-se um maior grau de aleatoriedade dos planos cristalinos.

Primeiro, com o auxílio de uma lima fina de ferro, produziu-se o pó pela limagem da amostra (parte 1, Figura 3.2 e Tabela 3.5). Foi adotado este procedimento porque as ligas exibiram baixa fragilidade, tornando difícil a sua obtenção pelo método usual de fragmentação e moagem. Depois de obtido o pó, este foi passado através de uma peneira de malha 120 (125 μm) para restringir a sua distribuição granulométrica e, com isso, diminuir ainda mais a probabilidade de ocorrer orientação preferencial de planos. Em seguida, este pó foi espalhado uniformemente sobre uma pequena área impregnada com graxa sobre a superfície do porta-amostra de vidro e prensado manualmente.

As amostras foram analisadas no difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, cristal monocromador de grafite ($2d = 0,6708 \text{ nm}$) e o conjunto de fendas de 1° - 1° -0,3 mm. A varredura do ângulo de difração 2θ foi de 20° a 100° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 4 segundos por ponto.

3.2.6 Identificação das fases e refinamento de estrutura

A identificação das fases presentes foi realizada pela comparação dos difratogramas experimentais com os difratogramas simulados no programa PowderCell versão 2.4 (KRAUS; NOLZE, 1996), usando os dados de amostras similares publicados por Villars e Calvert (1996). A estrutura e o parâmetro de rede das fases foram determinados através do Método de Rietveld de refinamento de estrutura (Rietveld, 1969), que consiste no cálculo, pelo método dos mínimos quadrados, de perfis que se ajustem aos picos experimentais, considerando neste cálculo alguns parâmetros instrumentais e estruturais. Neste trabalho, os picos experimentais foram ajustados por uma função do tipo Pseudo-Voigt (combinação de uma curva gaussiana com uma curva lorentziana), utilizando o programa FullProf versão 2.00 (FULLPROF SUITE, 2012).

3.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Nas subseções a seguir, são apresentadas algumas informações sobre as amostras, técnicas e parâmetros utilizados para a caracterização da magnetostricção e magnetização.

3.3.1 Características das amostras

As amostras para a medida de magnetostricção e magnetização foram extraídas das partes 3 e 4 (Figura 3.2 e Tabela 3.5) de cada lingote. Foram cortados cubos com dimensões menores do que 2 mm, e massa inferior a 80 mg. As amostras foram extraídas utilizando a cortadeira de precisão Buehler Isomet 1000. A massa das amostras foi obtida usando uma balança digital com precisão de 0,0001 g e as suas dimensões foram medidas usando um micrômetro com precisão de 0,001 mm.

As amostras provenientes da solidificação rápida para a medida de magnetostricção foram extraídas dos discos produzidos no “splat cooling”. De cada disco foi cortada uma fita com cerca de 2 mm de largura, a qual foi enrolada e medida na direção paralela ao

plano da fita. De fato, também foram feitas diversas tentativas de se medir a magnetostricção na direção perpendicular ao plano da fita, porém, nenhuma destas medidas forneceu valores confiáveis, o que foi atribuído a tendência da fita de se alinhar ao campo nesta configuração de medida. A fita pode ter gerado uma pequena tensão sobre as placas do dilatômetro, suficiente para elevar substancialmente o valor da magnetostricção. A medida na direção paralela ao campo foi, portanto, a solução encontrada para esta geometria.

3.3.2 Medida de magnetostricção

3.3.2.1 Dilatômetro de capacitância

Para a realização das medidas de magnetostricção das amostras, foi utilizado um dilatômetro de capacitância desenvolvido na Áustria por Rotter *et al.* (1998), da Universidade Técnica de Viena. O dispositivo consiste de um capacitor cuja amostra a ser medida é colocada no centro entre as placas circulares de capacitância de tal modo que, conforme a amostra dilata ou contrai como resposta à aplicação do campo magnético, esta promove a separação ou aproximação entre as placas do dilatômetro (Figura 3.4), 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, no capacitor de placa inclinada a capacitância também é inversamente proporcional ao deslocamento entre as placas, mas neste caso, estas grandezas são relacionadas por equações matemáticas não-lineares. No passado, a maior parte dos esforços no desenvolvimento dos dilatômetros capacitivos foram dedicados em se garantir o paralelismo entre as placas durante a medida (GENOSSAR; STEINITZ, 1990). Assim, se por um lado o dilatômetro de placa inclinada aumentou a complexidade da expressão que relaciona a capacitância com o deslocamento, por outro ele eliminou esta antiga dificuldade de se manter as placas paralelas.

Figura 3.4 – Desenho esquemático do dilatômetro de capacitância, adaptado de Barcza (2006).

O dilatômetro existente no laboratório da EEL/USP possui cerca de 22 mm de diâmetro externo e 14 mm de altura (Figura 3.5(a)). Suas placas são feitas de prata e isoladas eletricamente uma da outra no contato com a amostra através de um disco de safira (Figura 3.5(b)). A prata é utilizada por possuir elevada condutividade térmica e por ser não-magnética, já a safira é utilizada por possuir baixo coeficiente de expansão térmica, por ser um isolante elétrico e por ser também não-magnética.

Figura 3.5 – Dilatômetro conectado ao suporte (a) e com as placas separadas (b).

Uma das vantagens deste dilatômetro é a possibilidade de se medir a magnetostricção, em amostras com diferentes comprimentos (de 0,5 a 3 mm) e formas aproximadamente irregulares, sem a necessidade de ajuste em suas partes, apenas trocando o cilindro de suporte da amostra (ROTTER *et al.*, 1998). Além disso, é possível medir a magnetostricção longitudinal e transversal girando o dilatômetro em 90° no suporte, conforme indicado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Configuração de medida da magnetostricção transversal e longitudinal.

Grande parte das medidas de magnetostricção que serão apresentadas no decorrer deste trabalho foi realizada no Instituto de Física do Estado Sólido da Universidade Técnica de Dresden (IFP/TUD), na Alemanha, durante o período de realização do doutorado sanduíche. Este instituto possui um dilatômetro bastante similar ao existente em Lorena, porém fabricado de latão (liga Cu-Zn) e com dimensões um pouco inferiores devido às características do sistema onde é inserido.

Em todas as medidas, as amostras foram coladas sobre a cabeça de um parafuso, o qual foi parafusado ao dilatômetro para evitar a possível movimentação. Esta movimentação pode ocorrer quando a amostra tende a se alinhar com o campo magnético durante a medida, o que pode falsear ou gerar distúrbios no sinal lido.

3.3.2.2 Sistema de medida da EEL/USP e condições de medida

O sistema de medida de magnetostricção, existente no laboratório da EEL/USP, é mostrado na fotografia da Figura 3.7. Na Figura 3.8 é apresentado o desenho de cada instrumento utilizado e a configuração de montagem do sistema. Neste sistema, é utilizada uma ponte de capacitância de alta precisão (1×10^{-7} pF) da marca Andeen-Hagerling, modelo 2550A, para a polarização (15 V) e leitura de capacitância do dilatômetro. Já para a medida da temperatura do dilatômetro, é utilizado um sensor resistivo de platina da marca LakeShore, cuja excitação ($30 \mu\text{A}$) é feita por uma fonte de corrente contínua 120 CS LakeShore. A leitura da tensão do sensor é feita num multímetro Keithley modelo

2000. O campo magnético é gerado por um eletroímã de cobre refrigerado à água da LakeShore, modelo EM4-HVA, que permite o ajuste da distância entre os polos magnéticos e produz campo até cerca de 1,1 T. Para a alimentação do eletroímã, é utilizada uma fonte de corrente bipolar (± 70 A) programável da LakeShore, modelo 642. A medida do campo magnético é feita num gaussímetro DSP LakeShore, modelo 475 com sonda Hall.

Figura 3.7 – Sistema de medida de magnetostricção da EEL/USP.

Inicialmente, o controle do campo magnético era feito através do gaussímetro, que controlava a fonte de corrente utilizando os parâmetros P.I. (“proportional/integral”). Entretanto, uma falha nesta função do gaussímetro tornou-se comum após algum tempo de uso, impossibilitando o controle preciso do campo. Assim, passou-se a realizar o controle do campo diretamente através do controle da corrente da fonte, pela interpolação ou extrapolação dos valores de campo em uma curva de campo *versus* corrente, levantada experimentalmente para este eletroímã. Nesta configuração do sistema (Figura 3.8), a presença do gaussímetro passou a ser opcional durante a medida, servindo somente para monitorar o campo medido quanto a existência de alguma diferença em relação ao valor interpolado. A haste de suporte do dilatômetro, a câmara que o abriga e o suporte desta câmara foram projetados e desenvolvidos no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL. A câmara de medida possui uma saída para bomba de vácuo e uma entrada de gás, o que possibilita o controle da composição da atmosfera interna, por exemplo, pela

evacuação e posterior injeção de argônio ou hélio. Entretanto, devido aos pequenos reparos e acessórios ainda necessários naquele momento para o início das medidas com atmosfera controlada, decidimos realizar todas as medidas deste trabalho com a câmara preenchida com o ar atmosférico. A magnetostricção foi medida em temperatura ambiente (~ 300 K), com o campo magnético aplicado variando de 0 a 1,1 T no modo DC, e taxa de variação do campo de 0,4 T/min ou 0,45 T/min.

O controle e a aquisição de dados dos instrumentos foram feitos em um microcomputador conectado aos instrumentos através da interface GPIB/IEEE-488. O programa computacional utilizado durante as medidas foi desenvolvido neste trabalho e será descrito na subseção 3.3.2.4.

Figura 3.8 – Desenho esquemático do sistema de medida de magnetostricção.

3.3.2.3 Sistema de medida do IFP/TUD e condições de medida

No laboratório do IFP/TUD, o dilatômetro foi inserido em um criostato de medida da Oxford Instruments, com magneto supercondutor de até 14 T. A magnetostricção foi medida com o campo magnético aplicado no modo DC, num ciclo de 0 a ± 2 T, com taxa de variação de 0,25 T/min, em três temperaturas diferentes, 4,2 K, 77 K e 300 K, correspondentes às temperaturas de ebulição do He e N₂ líquidos e à temperatura ambiente, respectivamente. A atmosfera da câmara na qual o dilatômetro é inserido neste sistema é composta por gás He e a pressão deste gás variou entre as medidas na faixa de 10 a 20 Torr ($1,3 \times 10^{-2}$ a $2,6 \times 10^{-2}$ atm). A temperatura foi ajustada e controlada através do módulo de controle de temperatura ITC 503 da Oxford e do controle da entrada de gás He na câmara de medida através da válvula capilar. O campo magnético foi controlado pela fonte de corrente bipolar IPS 120-10 da Oxford.

3.3.2.4 Programas computacionais

Com o propósito de automatizar as medidas e os cálculos de magnetostricção realizados por nosso grupo de trabalho, foram desenvolvidos dois programas computacionais utilizando a linguagem de computação científica MATLAB, versão 6.5 (R13), e a Toolbox Instrument Control, versão 1.2 (MATHWORKS, 2003). Um programa dedicado ao controle e aquisição de dados dos instrumentos, chamado de AqMS (Figura 3.9), e um programa para a visualização e tratamento dos dados após as medidas, chamado de CalcMS (Figura 3.10).

O AqMS tem como funções principais o ajuste dos parâmetros dos instrumentos (campo magnético, taxa, etc.), a temporização da aquisição e a plotagem dos gráficos das grandezas de interesse durante a medida. O programa armazena os dados em memória a cada leitura e, no final do ensaio o programa salva o arquivo de dados em disco.

O CalcMS tem como funções principais a plotagem dos gráficos, a correção de uma eventual deriva na capacitância e o cálculo da magnetostricção a partir da capacitância corrigida. Além disso, o programa também fornece uma análise estatística básica dos dados.

Figura 3.9 – Interface gráfica do programa AqMS.

Figura 3.10 – Interface gráfica do programa CalcMS.

Nos Apêndices A e B são listadas todas as funções implementadas no menu e interface dos programas AqMS e CalcMS, respectivamente.

3.3.2.5 Cálculo da magnetostricção

Durante a medida, o programa AqMS calcula o deslocamento da placa de capacitância e a magnetostricção da amostra utilizando as fórmulas desenvolvidas por Barcza (2006) e Rotter *et al.* (1998), apresentadas a seguir.

A capacitância C medida é usada para calcular o deslocamento d da placa superior do dilatômetro pela Equação 3.5 a seguir:

$$d = \frac{2\varepsilon_0}{C} \left[A_0 \frac{1 - \sqrt{1 - \gamma_0^2}}{\gamma_0^2} - A_i \frac{1 - \sqrt{1 - \gamma_i^2}}{\gamma_i^2} \right] \quad (3.5)$$

Com,

$$\gamma_0 = \frac{r_0}{b} \left[\frac{k}{d} - 1 \right] \quad (3.6)$$

$$\gamma_i = \frac{r_i}{b} \left[\frac{k}{d} - 1 \right] \quad (3.7)$$

$$k = \frac{\varepsilon_0}{K_0} \pi (r_0^2 - r_i^2) \quad (3.8)$$

onde ε_0 (Equações 3.5 e 3.8) é a permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m), r_0 (Equações 3.6 e 3.8) é o raio da placa de capacitância superior móvel e r_i (Equações 3.7 e 3.8) é o raio da placa de capacitância inferior fixa, conforme mostrado na Figura 3.11. O parâmetro b (Equações 3.6 e 3.7) é a distância entre o centro do capacitor e o pivô (Figura 3.11). O parâmetro K_0 (Equação 3.8) é a capacitância quando as placas estão perfeitamente paralelas, A_0 é a área da placa de capacitância superior (πr_0^2) e A_i é a área da placa de capacitância inferior (πr_i^2). Como o deslocamento d aparece na Equação 3.5 e nas Equações 3.6 e 3.7, ela é resolvida numericamente em relação à d . No dilatômetro do laboratório da EEL/USP, $b = 9,794$ mm, $r_0 = 6,250$ mm, $r_i = 2,333$ mm, $K_0 = 5,8$ pF.

Figura 3.11 – Desenho simplificado do dilatômetro, adaptado de Rotter *et al.* (1998).

E a magnetostricção pode ser calculada pela Equação 3.9:

$$\lambda = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\Delta d}{L_0} = \frac{(d_i - d_0)}{L_0} \quad (3.9)$$

onde λ é a magnetostricção, d_0 e d_i são os deslocamentos inicial e instantâneo, respectivamente, entre as placas de capacitância do dilatômetro, L_0 é o comprimento inicial da amostra e Δd e ΔL as variações lineares do deslocamento e do comprimento da amostra, respectivamente.

3.3.3 Medida de magnetização

A magnetização de saturação das amostras produzidas foi determinada num Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) da Oxford, existente no Instituto de Física do Estado Sólido da Universidade Técnica de Dresden. As análises foram feitas em 3 temperaturas diferentes, 4,2 K, 77 K e 300 K, com campo aplicado variando de 0 até 2 T, no modo DC, amplitude de vibração de 1 mm e frequência de 55 Hz. As amostras utilizadas foram as mesmas utilizadas nas medidas de magnetostricção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados mais relevantes deste trabalho de doutorado. Estes resultados estão dispostos na seguinte sequência de ligas: $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28} + \text{B}$ (0-2 % at.). Primeiramente, é feita uma análise da perda de massa das ligas e, em seguida é discutido o efeito das adições de B na microestrutura e na magnetostricção.

4.1 ANÁLISE DAS PERDAS DE MASSA

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

Os valores de perda de massa das amostras Fe-Al-B e Fe-Ga-B são mostrados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Tabela 4.1 – Perda de massa das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

y (% at.)	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
0,0	$\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	7,9999	7,9902	0,0097	0,12
0,5	$(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	7,9999	7,9892	0,0107	0,13
1,0	$(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,990}\text{B}_{1,0}$	7,9998	7,9866	0,0132	0,17
1,5	$(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,985}\text{B}_{1,5}$	8,0000	7,9883	0,0117	0,15
2,0	$(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,980}\text{B}_{2,0}$	7,9998	7,9875	0,0123	0,15

Tabela 4.2 – Perda de massa das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

y (% at.)	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
0,0	$\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$	8,0003	7,9612	0,0391	0,49
0,5	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	8,0002	7,9693	0,0309	0,39
1,0	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,990}\text{B}_{1,0}$	8,0001	7,9754	0,0247	0,31
1,5	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,985}\text{B}_{1,5}$	8,0000	7,9693	0,0307	0,38
2,0	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,980}\text{B}_{2,0}$	8,0001	7,9763	0,0238	0,30

Tabela 4.3 – Perda de massa das ligas $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

y (% at.)	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
0,0	$\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	8,0002	7,9572	0,0430	0,54
0,5	$(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	8,0000	7,9798	0,0202	0,25
1,0	$(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,990}\text{B}_{1,0}$	8,0002	7,9773	0,0229	0,29
1,5	$(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,985}\text{B}_{1,5}$	8,0001	7,9645	0,0356	0,44
2,0	$(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,980}\text{B}_{2,0}$	8,0000	7,9725	0,0275	0,34

A perda de massa média das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ foi de $0,14 \pm 0,02\%$, já das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ foi de $0,37 \pm 0,07\%$, e das amostras $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$ foi de $0,4 \pm 0,1\%$. Pela análise destes valores, fica claro que a perda de massa foi mais significativa nas ligas Fe-Ga. Isto provavelmente ocorreu porque o Ga possui maior pressão de vapor e, conseqüentemente, maior tendência à evaporação quando comparado ao Al. A pressão de vapor e os pontos de fusão e ebulição dos componentes das ligas estão dispostos na Tabela 2.8. A variação da perda de massa com o aumento do teor de B nas ligas não possui uma tendência muito clara. Entretanto, nas ligas à base de Fe-Ga a perda foi um pouco maior na liga binária mãe (sem B).

A comparação da massa perdida em cada conjunto de ligas, mostrada nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, com a massa de B adicionada na preparação das ligas, mostrada nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, indica que, em muitos casos, esta perda superou a massa de B adicionada. Isto, evidentemente, levanta a questão se estas ligas poderiam ter todo o seu B inicial perdido durante a fusão. Entretanto, foi comprovado pela análise microestrutural (a ser apresentada e discutida nas próximas subseções) que isto não ocorreu em nenhuma liga com B. Além disso, as perdas de massa das ligas com B foram relativamente próximas da

perda de massa da liga sem B de cada conjunto de ligas. O B tem os pontos de fusão e ebulição mais elevados do que os demais componentes (Tabela 2.8) e, portanto, menor tendência a evaporar durante a fusão. Por outro lado, o B possui uma baixa massa específica (Tabela 2.8), e por este motivo, pode saltar para fora do cadinho com a ação do arco voltaico durante a fusão, ocasionando a perda de massa do lingote. Para minimizar esta possibilidade, o Fe e o Ga ou Al foram colocados sobre o B no cadinho antes da fusão. No caso de considerarmos a perda de massa como sendo exclusivamente de Ga ou Al, o cálculo da composição final das ligas binárias resultaria em $\text{Fe}_{80,18}\text{Al}_{19,82}$, $\text{Fe}_{80,33}\text{Ga}_{19,67}$ e $\text{Fe}_{72,33}\text{Ga}_{27,67}$, o que representa um pequeno desvio em relação à composição nominal.

4.2 EFEITO DAS ADIÇÕES DE B NA LIGA $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$

4.2.1 Efeito na microestrutura

As Figuras 4.1 (a) até (f) são as micrografias das amostras Fe-Al-B no estado bruto de solidificação, obtidas da região central do lingote. A análise do diagrama de fases do sistema Fe-Al (Figuras 2.10 e 2.12) indica que a liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ (Figura 4.1 (a)) é constituída da fase A2 (solução sólida Fe-Al CCC desordenada), podendo também estar presente a fase ordenada D0_3 (Fe_3Al). Entretanto, as similaridades cristalográficas e microestruturais existentes entre as fases A2 e D0_3 torna difícil a sua caracterização, conforme mencionado nos trabalhos de Basumatary *et al.* (2010), Huang *et al.* (2010) e Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007). A amostra $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ apresentou grãos relativamente grandes e colunares. Os diferentes tons de cinza nesta amostra se devem às diferentes orientações cristalográficas entre os grãos. Pela observação das micrografias da Figura 4.1 (a) até (e), em sequência, pode-se constatar que a presença do B levou ao refinamento da estrutura de grãos de A2/ D0_3 , isto é, os grãos tiveram seu tamanho reduzido e se tornaram mais equiaxiais com a precipitação do Fe_2B nos contornos. Este efeito também foi reportado nos trabalhos de Lou *et al.* (2007), Gao *et al.* (2009) e Li *et al.* (2010) para as ligas Fe-Ga-B. Estes autores ressaltam nestes trabalhos que a segregação do B diminui a tensão nos contornos e aumenta a sua coesão, proporcionando uma melhoria na ductilidade e resistência da liga, fato que já havia sido observado em outras ligas à base de Fe. De

acordo com a micrografia da amostra com 2% atômico de B, apresentada na Figura 4.1 (f), e com base nos diagramas de fases Al-Fe e Fe-B combinados, mostrados na Figura 4.2, a região dos contornos se trata de um microconstituente eutético, formado por lamelas do composto Fe_2B (cinza escuro) e pela solução sólida A2 (cinza claro). A reação eutética que define a presença deste microconstituente nos contornos ocorre em 17 % at. de B e temperatura de 1174 °C no diagrama Fe-B (Figura 4.2 à direita). De fato, a adição de B favoreceu a formação de cristais dendríticos de A2/D0₃, com o eutético A2 + Fe_2B se formando na região interdendrítica. O composto Fe_2B (boreto de ferro) é um composto intermetálico (assim também chamado, embora o B não seja um metal) ou de linha, com composição de 33,33% at. de B, estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) contendo 12 átomos por célula unitária (8 Fe + 4 B) e parâmetros de rede $a = 0,5110 \text{ nm}$ e $c = 0,4249 \text{ nm}$ (VILLARS; CALVERT, 2006).

Figura 4.1 – Efeito das adições de B na microestrutura da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$.

Figura 4.2 – Diagrama de fases dos sistemas Al-Fe e Fe-B
(SUNDMAN; JANSSON; ANDERSON, 1985; SGTE, 1992).

Pelos diagramas de fases combinados, uma sequência possível de transformação de fases durante a solidificação na condição de equilíbrio da liga Fe-Al-B seria a mostrada na Tabela 4.4. Embora as amostras deste trabalho tenham sido solidificadas numa condição fora da condição de equilíbrio (solidificação em cadinho de cobre refrigerado), a sequência da Tabela 4.4 permanece sendo útil para o entendimento e descrição da microestrutura das amostras Fe-Al-B.

Tabela 4.4 – Transformações de fase possíveis no resfriamento das ligas Fe-Al-B.

Reações no Resfriamento
L
↓
L + A2
↓
A2 + eutético (A2 + Fe ₂ B)
↓
A2 + D0 ₃ + eutético (A2 + Fe ₂ B)

Os resultados da análise microestrutural quantitativa das amostras são apresentados na Tabela 4.5. Nela estão contidos os valores de concentração do Fe e do Al obtidos no EDS. Não foi possível obter a concentração do B por esta técnica, pois, conforme explicado na subseção 3.2.2, por ser um átomo leve ($Z = 5$) e estar presente em traços nas amostras, o B apresenta problema de interferência e impossibilidade de definição de seus

picos no espectro. Na Tabela 4.5 também são apresentadas as frações volumétricas da fase Fe_2B em cada amostra, obtida pela técnica de análise de imagem, além da microdureza Vickers, feita para avaliar o endurecimento por solução sólida e pela presença da fase Fe_2B .

Tabela 4.5 – Dados da caracterização química e microestrutural das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

Composição Nominal	Concentração de Fe (% at.)	Concentração de Al (% at.)	Quantidade de Fe_2B (% vol.)	Microdureza Vickers
$\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	$80,6 \pm 0,5$	$19,4 \pm 0,5$	0	234 ± 6
$\text{Fe}_{79,6}\text{Al}_{19,9}\text{B}_{0,5}$	81 ± 1	19 ± 1	$3,3 \pm 0,4$	250 ± 8
$\text{Fe}_{79,2}\text{Al}_{19,8}\text{B}_{1,0}$	80 ± 1	20 ± 1	5 ± 1	257 ± 8
$\text{Fe}_{78,8}\text{Al}_{19,7}\text{B}_{1,5}$	$79,2 \pm 0,6$	$20,8 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,5$	268 ± 9
$\text{Fe}_{78,4}\text{Al}_{19,6}\text{B}_{2,0}$	$79,0 \pm 0,4$	$21,0 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,4$	279 ± 8

Pelos resultados de concentração dos elementos da Tabela 4.5, pode-se afirmar que a composição nominal da liga mãe $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ foi alcançada em todas as amostras. A leve redução verificada na concentração do Fe com a dopagem pode ser levada em conta para se fazer uma estimativa da concentração do B nas amostras, evidentemente, desconsiderando momentaneamente os desvios padrão. A escolha do Fe como referência para esta análise é feita por ser este o átomo mais pesado e presente em maior quantidade, sendo, portanto, detectável com maior precisão pelo EDS. A concentração nominal de Fe da amostra com 2% at. de B é de 78,4% de Fe, o que implica em uma diferença de 1,6% at. de Fe em relação a concentração nominal de Fe da liga mãe (80% at.). Realizando o mesmo cálculo para as concentrações medidas, isto é, a diferença entre a concentração medida de Fe da liga mãe (80,6% at. de Fe) e a concentração medida de Fe da liga com 2% at. de B (79,0% at. de Fe), obtemos o mesmo valor de 1,6% at. de Fe, o que pode ser um indício de que a concentração de B desejada foi obtida nesta liga. A diferença entre o teor medido de Fe da liga mãe em relação as demais amostras também fornece valores próximos aos obtidos pela diferença entre a concentração nominal de Fe da liga mãe e a concentração nominal de Fe das ligas com B. Entretanto, como os desvios padrão das medidas são da ordem da concentração de B das amostras, esta análise não possui boa consistência experimental, e por isso foi considerada somente uma estimativa.

A fração volumétrica da fase Fe_2B aumentou de 0 até cerca de 5% na amostra com 2% de B, ocasionando um aumento de até 20% na dureza em relação a liga mãe. Os

valores de microdureza da Tabela 4.5 possuem a contribuição da dureza das fases A2/D0₃ e Fe₂B, pois devido ao pequeno tamanho dos grãos quando comparado às dimensões do indentador do microdurômetro, as impressões acabavam cobrindo uma área contendo ambas as fases, principalmente nas amostras com granulação mais fina devido ao maior teor de B. Por se tratar de um composto químico intermetálico, espera-se que a fase Fe₂B seja mais dura que a solução sólida. Os compostos intermetálicos possuem ligações atômicas com maior caráter covalente ou iônico e, por isso, em geral são materiais duros e frágeis. A Figura 4.3 exibe o gráfico com os valores de dureza, apresentados na Tabela 4.5, em função da concentração de B. Nota-se que a dureza aumentou linearmente nesta faixa de adição de B. Este aumento de dureza certamente é influenciado pelo aumento da área dos contornos de grão com o aumento da fração volumétrica da fase Fe₂B nos contornos, conforme mostrado nas micrografias, mas também pode ter uma contribuição do endurecimento pela dissolução do B na fase A2/D0₃.

Figura 4.3 – Efeito das adições de B na dureza da liga Fe₈₀Al₂₀.

Basumatary *et al.* (2010) ressaltam que o B tem solubilidade desprezível no Fe α (fase A2) do sistema Fe-B. Com base no trabalho de Brown, Garnish e Honeycombe (1974), que mostraram que o B não forma solução sólida intersticial no Fe α puro, Basumatary e seus colaboradores também assumiram que o B não ocupa os interstícios do Fe α do sistema Fe-Ga e, com isso, somente segrega nos contornos de grão. Sabe-se que a razão entre o raio do interstício (r) e o raio do átomo (R) da estrutura CCC é $r/R = 0,286$

para o interstício tetraédrico e $r/R = 0,15$ para o interstício octaédrico. Portanto, no caso do Fe CCC ($R = 0,124$ nm), o raio do interstício tetraédrico é $r = 0,035$ nm, e o raio do interstício octaédrico é $r = 0,019$ nm (PADILHA, 1997). Como o B possui raio atômico de $0,097$ nm (Tabela 2.8), teoricamente, ele não poderia ocupar os interstícios do Fe puro. Huang *et al.* (2010) por sua vez, apontam que o aumento da concentração de átomos de soluto substitucionais que causam uma dilatação da rede do Fe, tais como o Al e o Ga, também irá aumentar o raio dos interstícios octaédricos e tetraédricos, favorecendo a ocupação deles por átomos pequenos, tais como o C e o B. Além disso, como estes átomos pequenos são maiores que os interstícios, eles produziram uma distorção tetragonal, aumentando a dureza e resistência da fase Fe α (A2).

A confirmação da presença das fases A2/D0₃ e Fe₂B foi feita pela análise dos resultados da difratometria de raios X. Na Figura 4.4 são apresentados os difratogramas das ligas Fe-Al-B. Devido às similaridades cristalográficas, é problemática a distinção entre a fase desordenada A2 e a fase ordenada D0₃ por difração de raios X convencional. De fato, os picos da super-rede D0₃ não são detectados pela técnica convencional devido aos fatores de espalhamento atômico similares do Fe e do Ga ou Al. Para esclarecer se os picos correspondem a fase A2 ou D0₃, é necessária a utilização de raios X de alta resolução (sincrotron) (HUANG *et al.*, 2010). Portanto, os três picos presentes em todos os difratogramas da Figura 4.4, e que poderiam ser identificados tanto como sendo da fase A2 como da fase D0₃, foram atribuídos à ambas as fases. Os índices de Miller dos planos da fase D0₃ correspondem ao dobro dos índices da fase A2, indicando que a célula unitária de D0₃ possui o dobro do tamanho de A2. A presença da fase Fe₂B foi confirmada pela análise do difratograma da amostra com 2% de B. Comparando este difratograma com os demais, é possível observar que neste emergiu um pico de pequena intensidade em $2\theta = 45^\circ$, que corresponde justamente ao pico de maior intensidade da fase Fe₂B, resultante da reflexão no plano (211). Este pico é inexistente nos outros difratogramas devido à fração volumétrica de Fe₂B estar abaixo do limite de detecção do equipamento. Verifica-se também que não ocorreu um deslocamento aparente na posição dos picos de A2/D0₃ com a adição de B, indicando que não houve uma expansão significativa da rede ou que o B de fato não ocupou as posições intersticiais. Para confirmar se realmente não ocorreu a mudança no parâmetro de rede de A2/D0₃, foi realizado o refinamento de estrutura, utilizando o método de Rietveld. Os parâmetros de rede encontrados por esta análise são mostrados no gráfico da Figura 4.5. Este gráfico mostra que não ocorreu uma variação sistemática e substancial do parâmetro de rede com a adição de B, o que confirma a baixa

solubilidade deste átomo na fase A2/D0₃. No gráfico interno é mostrada a qualidade do refinamento, representada pelo parâmetro χ^2 , sendo melhor o ajuste da curva experimental quanto mais próximo da unidade for este parâmetro. Verifica-se que o χ^2 variou entre 1,3 a 1,4, que significa que o difratograma simulado se ajustou bem ao difratograma experimental, fornecendo valores confiáveis de parâmetros de rede.

Figura 4.4 – Efeito das adições de B no difratograma da liga Fe₈₀Al₂₀.

Figura 4.5 – Efeito das adições de B no parâmetro de rede a da fase A2/D0₃ da liga Fe₈₀Al₂₀.

4.2.2 Efeito na magnetostricção

As curvas de magnetostricção linear nas direções longitudinal e transversal das ligas (Fe₈₀Al₂₀)_{1-0,01y}B_y “bulk” (volumosas), em função do campo magnético externo e em três condições de temperatura, são apresentadas na Figura 4.6 (a) até (e). Para efeito de comparação, na Figura 4.6 (f) é mostrado o valor médio de magnetostricção do ciclo completo no campo de 1 tesla para cada amostra, tanto na direção longitudinal como transversal. O campo de 1 tesla foi definido como uma condição de referência para comparação da magnetostricção e magnetização destas amostras. Entretanto, nota-se nas curvas que, principalmente na magnetostricção longitudinal, não ocorreu a saturação aparente em 1 T. Neste caso, o que ocorre é que acima do ponto de mudança de inclinação da curva em cerca de 0,5 T, tem-se o fenômeno de magnetostricção forçada (ou volumétrica), que é a continuidade do aumento linear da magnetostricção, causado por um aumento no ordenamento dos momentos magnéticos atômicos individuais dentro do domínio único que forma o material na saturação técnica (JILES, 1998). Conforme já foi mencionado na subseção 2.3, a magnetostricção forçada possui pouca importância para aplicações em engenharia, dado os altos valores de campo envolvidos para atingi-la. A

região mais importante da curva $\lambda \times H$ é, então, a região de crescimento linear antes da saturação, já que os sensores e atuadores geralmente operam nesta faixa (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

A Figura 4.6 também mostra que ocorreu uma leve redução no valor absoluto da magnetostricção com o aumento da temperatura de 4,2 para 80 e 300 K. De fato, o aumento da temperatura ocasiona um aumento das vibrações térmicas da rede, o que normalmente leva a uma diminuição da magnetostricção.

Figura 4.6 – Efeito das adições de B nas curvas de magnetostricção longitudinal (L) e transversal (T) da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ “bulk”.

De acordo com o que foi discutido na subseção 2.1.2, em um material isotrópico, em analogia ao comportamento elástico dos sólidos, espera-se obter $\nu \approx 0,25$. Entretanto, como a maioria dos materiais em geral apresenta algum grau de anisotropia, é natural que o coeficiente de Poisson apresente uma diferença em relação a este valor. Além disso, como as amostras deste trabalho permaneceram no estado bruto de solidificação, elas provavelmente possuem mais heterogeneidades químicas e microestruturais do que teriam caso fossem recozidas e, portanto, são ainda mais anisotrópicas. Em geral, as ligas Fe-Al-B apresentaram valores de ν distantes de 0,25, indicando um elevado grau de anisotropia da deformação magnetostrictiva destas ligas.

A Figura 4.6 (f) mostra que os valores de magnetostricção longitudinal e transversal não seguem uma tendência clara do comportamento em função das adições de B nas amostras Fe-Al-B. Entretanto, observou-se um aumento nos valores absolutos de λ_L e λ_T com a adição de 2% at. de B, em relação as outras adições. Comparando a liga com 2% de B com a liga mãe Fe₈₀Al₂₀, constatou-se que a λ_L da amostra com 2% de B foi de 47 ppm em 300 K, cerca de 30% maior do que a λ_L da liga mãe, que foi de 35 ppm na mesma temperatura. Já a λ_T foi de -28 ppm em 300 K, cerca de 2427% (ou 24 vezes) maior do que a λ_T da liga mãe, que alcançou apenas -1 ppm na mesma temperatura. Portanto, a adição de 2% de B teve influência muito maior sobre a λ_T da liga Fe₈₀Al₂₀. Uma explicação para este efeito reside no fato da liga Fe₈₀Al₂₀ possuir uma microestrutura mais orientada, com grãos relativamente grandes e colunares, que cresceram na direção da extração de calor durante a solidificação, desde a parte em contato com o cadinho de cobre refrigerado até o centro do lingote. Com a adição de B, o composto Fe₂B se formou nos contornos de A₂D₀₃, tornando os grãos mais finos e equiaxiais e, conseqüentemente, tornando a amostra menos anisotrópica do ponto de vista microestrutural. Por isso, a λ_T se aproximou mais de $-\lambda_L/2$ nesta amostra. Este efeito fica claro quando são comparadas as micrografias (a) e (e) da Figura 4.1, na subseção anterior. Evidentemente, outro mecanismo pode estar atuando simultaneamente para melhorar a magnetostricção, pois também houve um aumento significativo de λ_L . De acordo com Clark *et al.* (2007), uma quantidade muito pequena de B poderia entrar nos interstícios octaédricos do Fe α e causar uma distorção tetragonal da rede. Esta distorção tetragonal pode exercer um papel importante para o aumento da magnetostricção (CLARK *et al.*, 2007).

Bormio-Nunes *et al.* (2012) avaliaram o composto Fe_2B separadamente para determinar a contribuição desta fase na magnetostricção da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ com B. A Figura 4.7 mostra as curvas de magnetostricção longitudinal e transversal obtidas por eles em temperatura ambiente (300 K).

Figura 4.7 – Magnetostricção longitudinal e transversal do composto Fe_2B , adaptado de Bórmio-Nunes (2012).

Pelo gráfico, verifica-se que magnetostricção do Fe_2B foi de 22 ppm na direção longitudinal e de -7,5 ppm na direção transversal. A magnetostricção total ($\lambda_L - \lambda_T$) calculada a partir destes valores foi de 29 ppm, o que significa que ela é menor do que a magnetostricção de todas as nossas amostras $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ com B. Portanto, a fase Fe_2B particularmente não teria um efeito favorável ao aumento da magnetostricção das ligas Fe-Al-B, pelo menos quando se aplica a regra da mistura. De acordo com Bormio-Nunes, como todas as fases presentes nas ligas Fe-Al-B (A2 , D0_3 e Fe_2B) possuem magnetostricção de mesmo sinal, a diferença de magnitude de contração ou expansão existente entre as fases cúbicas A2 e D0_3 e a fase tetragonal Fe_2B poderia estar causando compressões ou tensões locais que seriam acompanhadas pelo aumento da magnetostricção. Para eles, este aumento ocasionado pela adição de B também estaria relacionado com a obtenção de uma proporção ideal entre as fases A2 e D0_3 , além da

possibilidade do B, em solução nas fases A2 e D0₃, estar gerando distorções tetragonais que seriam benéficas para o aumento da magnetostricção.

Para permitir a comparação da magnetostricção de materiais policristalinos, minimizando a contribuição de alguma textura presente, geralmente é calculada a magnetostricção de saturação máxima, $\lambda_s = 2/3(\lambda_L - \lambda_T)$, ou simplesmente $(3/2)\lambda_s = \lambda_L - \lambda_T$, também chamada de magnetostricção média ou total, conforme demonstrado na subseção 2.1.3 (Equação 2.9). Na Figura 4.8 é mostrado um gráfico com os valores de $(3/2)\lambda$ calculados a partir dos valores de λ_L e λ_T para o campo de 1 tesla. Neste gráfico, verifica-se que, primeiro a magnetostricção aumenta um pouco com a adição de 0,5% de B, em seguida diminui em 1 e 1,5% de B para valores aproximadamente iguais ao da liga mãe, e depois aumenta significativamente em 2% de B. Os valores de magnetostricção longitudinal e transversal obtidos em 4,2 e 77 K em cada amostra foram praticamente iguais entre si, e sofreram uma redução média de apenas 6% em temperatura ambiente (300 K), o que indica que as ligas Fe-Al-B estudadas possuem uma baixa dependência da temperatura, pelo menos para variações desde a temperatura ambiente até temperaturas criogênicas. A amostra com 2% de B exibiu uma particularidade em relação à variação de temperatura, sendo a magnetostricção em 77 K cerca 3 ppm mais alta do que em 5 K. Cabe ressaltar que foram realizadas somente duas medidas de magnetostricção em cada amostra para uma dada temperatura, sendo estas a medida longitudinal e a medida transversal. Isto foi feito em razão do elevado número de amostras e por se tratar de um experimento bastante dispendioso. As medidas foram feitas em amostras cúbicas com cerca de 2 mm de lado e com o campo DC aplicado em dois sentidos, perfazendo um ciclo de 0 a ± 1 T ou ± 2 T, conforme foi descrito nas subseções 3.3.2.2 e 3.3.2.3. Cada valor de magnetostricção apresentado no gráfico é, então, a média dos quatro valores de magnetostricção em 1 T, um valor obtido em 1 T na elevação e o outro na redução da intensidade de campo, tanto no sentido positivo como negativo. A Tabela 4.6 apresenta os valores médios de magnetostricção longitudinal, transversal e máxima das amostras Fe-Al-B. Constam nesta tabela também os dados de variação média da magnetostricção total, calculados para uma mudança de 100°C (abaixo da ambiente) na temperatura de cada amostra.

Figura 4.8 – Efeito das adições de B na magnetostricção total da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$.

Tabela 4.6 – Resultados de magnetostricção das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ “bulk”.

y (% at. B)	λ_L (ppm) 300 K	λ_T (ppm) 300 K	$\lambda_L - \lambda_T$ (ppm)	$\nu = -\lambda_T/\lambda_L$	$\Delta\lambda/\Delta T$ (ppm/100°C)
0,0	$35,3 \pm 0,5$	$-1,1 \pm 0,2$	$36,4 \pm 0,7$	$0,030 \pm 0,005$	1,3
0,5	41 ± 1	$-6,1 \pm 0,2$	47 ± 1	$0,15 \pm 0,01$	1,4
1,0	$25,4 \pm 0,2$	-13 ± 2	39 ± 2	$0,52 \pm 0,07$	1,5
1,5	$27,6 \pm 0,6$	$-2,8 \pm 0,9$	30 ± 1	$0,10 \pm 0,04$	1,3
2,0	$46,6 \pm 0,1$	$-27,8 \pm 0,7$	$74,4 \pm 0,8$	$0,60 \pm 0,02$	3

Pela Tabela 4.6, fica claro que a amostra com 2% de B exibiu a maior magnetostricção, sendo a total de 74 ppm. As amostras com adições de B até 1,5% exibiram uma variação média de apenas 1,4 ppm para uma variação de 100°C, enquanto que a amostra com 2% de B apresentou uma variação correspondente ao dobro das demais amostras, ou seja, de 3 ppm/100°C, sendo ainda uma variação muito pequena, dada a extensa faixa de temperatura considerada. Este resultado reforça a conclusão de que as amostras Fe-Al-B possuem baixa dependência da magnetostricção em relação à mudança de temperatura. Além destes resultados, a tabela também contém os coeficientes de Poisson de cada amostra. A Figura 4.9 (a) a (e) mostra as curvas de magnetização em

função do campo magnético aplicado e, na Figura 4.9 (f) estão plotados os valores de magnetização de saturação.

Figura 4.9 – Efeito das adições de B na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$.

Todas as amostras podem ser consideradas magneticamente macias, pois apresentaram um campo coercivo $H_C \approx 12,6$ A/m ($\mu_0 H_C = 1,26$ mT) e campo de saturação de cerca de 0,5 T. A magnetização de saturação da liga mãe $Fe_{80}Al_{20}$ foi de $188 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Já a amostra com 2% de B apresentou uma pequena redução da magnetização de saturação em relação à liga mãe, passando a ser de $183 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Curiosamente, as amostras com adições de B intermediárias, isto é, com 0,5%, 1% e 1,5% de B, apresentaram uma magnetização de saturação superior, sendo de 203, 202 e $205 \text{ Am}^2/\text{kg}$, respectivamente. Como os momentos magnéticos das fases ferromagnéticas A_2 , $D0_3$ e Fe_2B estão contribuindo para a magnetização das amostras com B, este comportamento pode estar relacionado com a mudança na fração de uma destas fases ou com a transformação da fase paramagnética B2.

Hall (1957) apresentou resultados de magnetostricção de diversas ligas monocristalinas do sistema Fe-Al, entre elas a liga $Fe_{80,8}Al_{19,2}$, tendo obtido valores de saturação $\lambda_{100} = 95$ ppm e $\lambda_{111} = 3$ ppm em temperatura ambiente. Conforme demonstrado na subseção 2.1.5 (Equação 2.12), a magnetostricção de saturação média de um material policristalino cúbico é dada pela equação $\lambda_S = (2/5)\lambda_{100} + (3/5)\lambda_{111}$ (CHEN, 1986), que aplicada ao caso das ligas de Hall, resulta em $\lambda_S = 40$ ppm ou em $(3/2)\lambda_S = 60$ ppm. Mehmood *et al.* (2010) avaliaram a magnetostricção e a magnetização de ligas Fe-Al policristalinas com três históricos térmicos diferentes, no estado bruto de solidificação, recozidas em 1000°C por 72 h + resfriadas ao forno e recozidas na mesma condição e depois temperadas em água. Os resultados publicados por estes autores para o caso da liga $Fe_{81}Ga_{19}$ são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Magnetostricção de ligas Fe-Al reportada na literatura.

Amostra	Condição	λ_L (ppm) 300 K	λ_T (ppm) 300 K	$\lambda_L - \lambda_T$ (ppm)	M_S (Am^2/kg) 300 K
$Fe_{81}Al_{19}$ (Hall)	Bruta	20	-24	44	189
	Recozida	62	-37	99	
	Temperada	55	-13	68	
$Fe_{80,8}Al_{19,2}$ (Mehmood)	Recozida	-	-	40	-

Fonte: Hall (1957), Mehmood *et al.* (2010).

Nesta tabela, verifica-se que a amostra recozida foi a que apresentou os maiores valores de magnetostricção, o que eles atribuíram ao fato desta amostra ser mais isotrópica. Já a amostra $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ bruta foi a que exibiu a menor magnetostricção máxima entre as três condições. Comparando os resultados da Tabela 4.7 com os obtidos no presente trabalho, mostrados na da Tabela 4.6, é possível concluir que nossos resultados estão coerentes com os resultados reportados por Hall e Mehmood e seus colaboradores, uma vez que a magnetização de saturação ($188 \text{ Am}^2/\text{kg}$) e a magnetostricção total (36 ppm) ficaram bastante próximas.

Para avaliar também o efeito da solidificação rápida na magnetostricção das ligas Fe-Al-B, foram produzidas amostras pela técnica “splat cooling”, conforme descrito na subseção 3.1.5. Em ligas contendo átomos pequenos, tal como o B ou o C, a solidificação rápida pode produzir amostras amorfas, ou seja, ligas não cristalizadas ou vítreas. A solidificação rápida também pode ter um efeito similar ao da têmpera na microestrutura de uma liga, permitindo reter em temperatura ambiente fases estáveis somente em elevadas temperaturas ou obter soluções sólidas supersaturadas. Para se obter amostras amorfas, geralmente é necessário fazer adições de B maiores do que as adições feitas neste trabalho. Nas ligas Fe-Ga-B, por exemplo, Lou *et al.* (2007), utilizando a técnica de deposição de filmes de $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com diferentes concentrações de B em um substrato de silício frio, somente conseguiu obter ligas amorfas com adições de B acima de 9% atômico. Evidentemente, isto também depende da taxa de resfriamento atingida na técnica, a qual não foi citada por estes autores. Por outro lado, Kubota e Inoue (2004) investigaram o efeito da taxa de resfriamento na cristalização das ligas $\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18}$ com 15% at. de B, solidificadas rapidamente pela técnica “melt-spinning”. Nesta técnica, a liga se solidifica quando entra em contato com uma roda de cobre refrigerada em rotação, formando um filme delgado. A taxa de resfriamento atingida depende principalmente da velocidade desta roda. Em regime normal de trabalho, pode atingir taxas da ordem de 10^5 a 10^6 K/s. Kubota e Inoue variaram a velocidade da roda e concluíram que a liga Fe-Ga-B se torna amorfa somente com elevadas rotações ($>28,5 \text{ m/s}$), o que significa que, além da alta concentração de B, também é necessária uma taxa de resfriamento bastante elevada. Dada a similaridade entre os sistemas Fe-Ga e Fe-Al, já se espera que 2% de B não seja suficiente para tornar a liga amorfa, embora a taxa de resfriamento atingida na técnica “splat cooling” seja equivalente a da técnica “melt-spinning” (10^5 - 10^6 K/s). Não foi caracterizada a microestrutura destas amostras devido ao fato delas não terem apresentado um aumento importante da magnetostricção em relação às amostras no estado bruto de solidificação,

conforme será discutido a seguir. Na literatura podem ser encontradas micrografias de fitas de ligas Fe-Al obtidas por solidificação rápida, como a da liga $\text{Fe}_{81,3}\text{Al}_{18,7}$ produzida por “melt-spinning”, publicada por Turtelli *et al.* (2010), mostrada na Figura 4.10. As técnicas “melt-spinning” e “splat cooling” geralmente produzem uma microestrutura com pequenos grãos alinhados na direção perpendicular ao plano da fita, devido ao forte gradiente de calor na direção da espessura do filme durante a solidificação.

Figura 4.10 – Micrografia da fita de “melt-spinning” $\text{Fe}_{81,3}\text{Al}_{18,7}$ (TURTELLI *et al.*, 2010).

Huang *et al.* (2010) mostraram que a magnetostricção das ligas monocristalinas Fe-Al-C e Fe-Ga-C resfriadas rapidamente (temperadas) na região da fase A2 (até cerca de 18% at. de Al) é igual ou levemente maior do que a magnetostricção das mesmas ligas resfriadas lentamente. Entretanto, eles constataram que a magnetostricção das ligas Fe-Al-C com composições entre 18 e 25% at. de Al temperadas é levemente menor do que a daquelas resfriadas lentamente. Isto já não ocorre com as ligas Fe-Ga-C na mesma faixa de composição, pois neste caso, a magnetostricção das ligas temperadas é maior. Resultados similares foram reportados por Hall (1959), indicando que a têmpera reduz a magnetostricção das ligas Fe-Al nesta faixa de composição. De acordo com Huang, a têmpera não retém completamente a fase A2 no sistema Fe-Al. Por exemplo, o tratamento térmico de solubilização seguido pela têmpera em uma liga $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{23}$ não suprimiu completamente o ordenamento e a fase B2 (FeAl) foi encontrada embutida na matriz A2 desordenada. A fase B2 se transforma em D0_3 com o resfriamento lento. Enquanto a fase D0_3 é ferromagnética em temperatura ambiente, a fase B2 é paramagnética. Portanto, elas respondem de maneira diferente ao campo magnético aplicado. Isto pode explicar porque não há melhoramento na magnetostricção nas ligas Fe-Al-C entre 18 e 25% at. de Al.

A solidificação rápida foi realizada com o intuito de avaliar se um efeito análogo ocorre na magnetostricção da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ policristalina com o B adicionado. Na Figura 4.11 (a) a (e) são mostradas as curvas de magnetostricção longitudinal e transversal das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ solidificadas rapidamente (ou “splat cooled”), em função do

campo magnético aplicado e temperatura ambiente. Vale lembrar que o equipamento de “splat cooling”, assim como o de “melt-spinning”, também produz amostras muito finas, normalmente com espessura variando entre 40 e 100 μm . A medida da magnetostricção em amostras com esta geometria pode apresentar alguns problemas, conforme foi discutido na subseção 3.3.1, gerando valores falsos de magnetostricção. Portanto, para evitar a tendência de alinhamento da amostra com o campo e assim minimizar a possibilidade de um erro sistemático significativo na magnetostricção, a amostra foi medida na direção paralela ao plano da fita, com o campo aplicado na direção paralela e perpendicular a este plano. As curvas da Figura 4.11 mostram que as amostras Fe-Al-B “splat cooled” também apresentaram magnetostricção volumétrica, ou seja, o contínuo aumento da magnetostricção acima da saturação técnica, resultando em alteração do volume do material.

Na Figura 4.11 (f), é possível constatar que a magnetostricção longitudinal aumenta com a adição de B até 1% e depois cai para valores próximos ao da liga mãe $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ solidificada rapidamente. O comportamento da magnetostricção transversal (λ_T) em função da concentração de B foi semelhante ao comportamento da magnetostricção longitudinal (λ_L) nas fitas “splat cooled”, o que significa que um aumento de λ_L foi acompanhado de uma diminuição proporcional no valor absoluto de λ_T . O valor máximo de λ_L foi obtido com a adição de 1% de B, enquanto que o valor absoluto máximo de λ_T ocorreu na liga sem adição de B. As amostras com 1 e 2% exibiram valores de λ_T positivo e nulo, respectivamente. De acordo com Turtelli *et al.* (2009), o comportamento e a magnitude de λ_T são fortemente dependentes da taxa de resfriamento, uma vez que diferentes graus de tensão interna podem ser obtidos, conforme a técnica de preparação das fitas por solidificação rápida. Isto influencia a estrutura de domínios das amostras, resultando em diferentes comportamentos magnetostrictivos. A magnetostricção transversal também depende de tensões perpendiculares ao plano da fita, e as amostras exibem considerável tensão nesta direção (possivelmente devido à pequena espessura da fita), que pode causar uma contribuição positiva ou negativa para λ_T .

Figura 4.11 – Efeito das adições de B nas curvas de magnetostricção longitudinal (L) e transversal (T) de $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0.01y}\text{B}_y$ “splat cooled”.

Na Figura 4.12 estão plotados os valores de magnetostricção total das amostras solidificadas rapidamente. Para permitir a comparação, também foram plotados os valores de $(3/2)\lambda$ das amostras volumosas (“bulk”). Observa-se no gráfico que a solidificação rápida da liga ocasionou um aumento somente nas amostras $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ sem B e com 1,5% de B, quando comparadas com as mesmas amostras “bulk”. De fato, a magnetostricção das ligas Fe-Al-B “splat cooled” apresentou uma tendência de diminuição com o aumento da concentração de B, não exibindo, portanto, um aumento substancial da magnetostricção com a adição de 2% de B, tal como foi observado nas amostras “bulk”. Assim como constataram Huang *et al.* (2010) no caso das ligas Fe-Al-C, em que a magnetostricção das amostras temperadas foi levemente menor do que a das amostras resfriadas lentamente, nós também observamos um efeito similar no caso das ligas Fe-Al-B, pois a magnetostricção diminuiu ou não apresentou um aumento significativo com a realização da solidificação rápida. Porém, como não foi realizada a caracterização microestrutural das ligas Fe-Al-B provenientes da solidificação rápida, nenhuma tentativa de correlação do comportamento magnetostrictivo com a microestrutura será feita.

Figura 4.12 – Comparação da magnetostricção total das amostras Fe-Al-B “bulk” e “splat cooled”.

Na liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ sem B ocorreu um aumento de cerca de 10 ppm na magnetostricção em relação à mesma liga no estado bruto de solidificação. Com base na hipótese de Huang e seus colaboradores (2010), é suposto que neste caso a elevada taxa de resfriamento do “splat cooling”, superior à atingida na têmpera, possa ter sido suficiente para suprimir a formação da fase paramagnética B2, o que não ocorre na têmpera, conforme foi sugerido por estes autores. A Tabela 4.8 reúne os resultados da caracterização da magnetostricção das amostras Fe-Al-B produzidas por solidificação rápida neste trabalho. Para possibilitar uma comparação, nesta tabela também estão contidos os valores de magnetostricção máxima das ligas “bulk”. Verifica-se que as amostras “bulk” apresentaram maior magnetostricção que as “splat cooled” em três das cinco ligas, sendo que a maior diferença foi de fato na liga com 2% de B, cujo valor da magnetostricção da liga “bulk” foi quase o dobro da magnetostricção da liga “splat cooled”. Além disso, as ligas “splat cooled” com 1 e 2% de B apresentaram uma particularidade no resultado do coeficiente de Poisson (ν), cujo valor foi negativo, o que significa que a deformação foi positiva tanto na direção longitudinal como transversal no campo de 1 T (ver Figura 4.11 (c), (e) e (f)), apresentando assim, as maiores mudanças de volume entre as amostras. A redução do valor de ν com as adições de B sugere que este átomo pode estar atuando no sentido de aumentar a anisotropia da liga Fe-Al solidificada rapidamente, o que corresponderia ao efeito oposto ao proporcionado pelas adições de B nas ligas brutas de solidificação. O gráfico da Figura 4.13 mostra a variação de ν em função da concentração de B para os dois conjuntos de ligas.

Tabela 4.8 – Resultados de magnetostricção das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ “splat cooled”.

y (% at. B)	λ_L (ppm) 300 K	λ_T (ppm) 300 K	$\lambda_L - \lambda_T$ (ppm) “splat”	$\lambda_L - \lambda_T$ (ppm) “bulk”	$\nu = -\lambda_T/\lambda_L$ “splat”
0,0	$28,5 \pm 0,6$	$-17,3 \pm 0,9$	46 ± 1	$36,4 \pm 0,7$	$0,60 \pm 0,04$
0,5	$34,0 \pm 1$	-5 ± 2	39 ± 3	47 ± 1	$0,16 \pm 0,05$
1,0	$41,5 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,5$	$37,4 \pm 0,7$	39 ± 2	$-0,10 \pm 0,01$
1,5	$27,0 \pm 0,4$	$-9,8 \pm 0,3$	$36,8 \pm 0,7$	30 ± 1	$0,36 \pm 0,02$
2,0	$34,4 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,2$	$34,1 \pm 0,6$	$74,4 \pm 0,8$	$-0,008 \pm 0,005$

Figura 4.13 – Efeito das adições de B no coeficiente de Poisson da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$.

As linhas horizontais no interior do gráfico da Figura 4.13 delimitam a faixa de valores de ν para os quais não existe alteração de volume na deformação elástica, sendo que um material perfeitamente isotrópico possui $\nu = 0,25$. A variação do coeficiente de Poisson das amostras Fe-Al-B resfriadas rapidamente aparenta ter um comportamento inverso ao das ligas Fe-Al-B no estado bruto de solidificação. Entretanto, o comportamento deste coeficiente não é sistemático em ambos os conjuntos de ligas, o que não dá uma boa consistência para esta conclusão. De qualquer forma, foi possível concluir que as adições de B, em geral, foram mais benéficas para as amostras brutas, isto é, resfriadas mais lentamente, do que para as amostras obtidas por resfriamento rápido. Nossa suposição é que o B aumentou o grau de desordem da rede nas ligas solidificadas rapidamente, dificultando o ordenamento durante a cristalização. Por outro lado, acreditamos que o B teve um efeito oposto de diminuição do grau de desordem e anisotropia nas ligas resfriadas mais lentamente, reduzindo o tamanho de grão, a energia dos contornos e as tensões internas.

Para a comparação dos resultados de magnetostricção da liga binária $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ obtida por solidificação rápida no presente trabalho, com os resultados publicados na literatura, referentes a magnetostricção de ligas com composições próximas e obtidas pelo processo de solidificação rápida, foram consultados os trabalhos de Mehmood *et al.* (2009) e Turtelli *et al.* (2010). Para a fita da liga $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ fabricada por “melt-spinning”, com

velocidade da roda de 15 m/s, Mehmood e seus colaboradores obtiveram $\lambda_L = 30$ ppm e $\lambda_T = -15$ ppm, o que resulta em $(3/2)\lambda = 45$ ppm. Turtelli e seus colaboradores, por sua vez, investigaram o efeito da taxa de resfriamento em “melt-spinning” para diversas ligas Fe-Al, entre elas, a liga $\text{Fe}_{81,3}\text{Al}_{18,7}$, na qual eles obtiveram praticamente os mesmos valores de Mehmood para a amostra solidificada sobre a roda com velocidade de 10 m/s, sendo $\lambda_L = 30$ ppm e $\lambda_T = -12$ ppm, o que resulta em $(3/2)\lambda = 42$ ppm. Portanto, nossos resultados para a liga binária $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ ($\lambda_L = 28,5$ ppm, $\lambda_T = -17,3$ ppm e $(3/2)\lambda_S = 46$ ppm) estão em boa concordância com os resultados publicados na literatura.

4.3 EFEITO DAS ADIÇÕES DE B NA LIGA $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$

4.3.1 Efeito na microestrutura

As micrografias das amostras $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com adições de 0 a 2% at. de B são mostradas nas Figuras 4.13 (a) até (f). Elas mostram a microestrutura da região central do lingote na condição bruta de solidificação. Conforme pode ser verificado no diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Ga (Figura 2.11), as fases A2 e L_{12} podem estar presentes em temperatura ambiente na liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$. As pesquisas sobre as relações de fase do sistema Fe-Ga publicadas na literatura (veja subseção 2.6.4.1), mostraram que a formação das fases de equilíbrio durante o resfriamento é extremamente lenta. Köster e Gödecke (1977b, 1977c) e Ikeda *et al.* (2002) constataram que a formação das fases ordenadas D_{019} ($\text{Fe}_3\text{Ga}\beta$) e L_{12} ($\text{Fe}_3\text{Ga}\alpha$) pode ser facilmente evitada com taxas de resfriamento relativamente baixas. Levando-se em consideração o diagrama de fases metaestável proposto por Ikeda *et al.* (2002) (Figura 2.12), verificamos que uma mistura das fases A2 e D_{03} pode estar presente na liga com 20% at. de Ga em temperatura ambiente. O diagrama de fases de Ikeda tem sido utilizado com frequência nos trabalhos de pesquisa das ligas Fe-Ga porque permite prever com boa precisão as fases presentes após a produção e/ou os tratamentos térmicos usualmente aplicados a estas ligas. Tal como acontece nas ligas do sistema Fe-Al, nas ligas Fe-Ga as fases A2 e D_{03} também possuem similaridades cristalográficas e microestruturais que dificultam a identificação de cada fase

pela análise no MEV ou por DRX. Esta dificuldade de caracterização pelas técnicas convencionais também é mencionada nos trabalhos sobre Fe-Ga de Basumatary *et al.* (2010), Huang *et al.* (2010) e Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007). Os diferentes tons de cinza das imagens correspondem as diferentes orientações cristalográficas entre os grãos. Assim como ocorreu com as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ com adições de B, nas ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ o B também promoveu um refinamento significativo dos grãos de A2/D0₃ (cinza claro) (Figura 4.14 (a)-(e)) com a formação do Fe_2B (preto ou cinza escuro) na região interdendrítica (Figura 4.14 (f)). Com base no diagrama de equilíbrio do sistema Fe-B (Figura 4.2 à direita), no diagrama Fe-Ga metaestável (Figura 2.12) e na morfologia lamelar na micrografia de maior ampliação, mostrada na Figura 4.14 (f), concluímos que a região interdendrítica é formada pelo microconstituente eutético A2 + Fe_2B .

Figura 4.14 – Efeito das adições de B na microestrutura da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$.

Basumatary *et al.* (2010) estudaram, através da técnica de Mössbauer, o comportamento estrutural de ligas Fe-Ga-B policristalinas tratadas previamente em 1000°C por 10 h e depois resfriadas lentamente ao forno. Seus resultados mostraram que o B reduz a fração volumétrica da fase ordenada $D0_3$. Trabalhos anteriores já haviam comprovado que a formação desta fase leva a uma redução da magnetostricção das ligas Fe-Ga. A sequência de transformações de fases, proposta por Basumatary e seus colaboradores, é mostrada na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Sequência de transformações de fases nas ligas $(\text{Fe}_{77}\text{Ga}_{23})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

$y = 0$	$y = 0,1$
L (líquido)	L
↓	↓
A2	L + A2
↓	↓
A2 + $D0_3$	L + A2 + Fe_2B
↓	↓
A2 + $D0_3$ + $L1_2$	A2 + Fe_2B
	↓
	A2 + $D0_3$ + Fe_2B
	↓
	A2 + $D0_3$ + $L1_2$ + Fe_2B

Fonte: Basumatary *et al.* (2010).

De acordo com a sequência da Tabela 4.9, tanto na liga binária como na liga com 0,1% at. de B, a fase $L1_2$ de equilíbrio poderia estar presente, além das fases A2 e $D0_3$ previstas pelo diagrama de fases metaestável para as ligas em temperatura ambiente. As ligas de Basumatary foram submetidas ao resfriamento lento dentro do forno, o que é uma condição favorável à formação da fase $L1_2$ prevista no equilíbrio. Basumatary também deduziu que a fase ordenada $D0_3$ se forma a partir da fase A2, e que depois $D0_3$ sofre a seguinte reação eutetóide: $D0_3 \rightarrow \text{A2} + L1_2$. Segundo Basumatary, a adição de B dificultaria a nucleação da fase $D0_3$ nos contornos da fase A2, reduzindo assim a proporção volumétrica desta fase na matriz. Outra consequência da adição do B seria a redução de $L1_2$, já que esta fase se forma a partir de $D0_3$. No caso das amostras do presente trabalho, as taxas de resfriamento foram provavelmente mais elevadas do que as taxas aplicadas às ligas de Basumatary, principalmente devido ao contato com o cadinho de cobre refrigerado durante a solidificação. Nas ligas $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ e $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$ numa condição similar (estado bruto de solidificação), Gong, Jiang e Xu (2006) não identificaram a presença da

fase L1₂. Eles constataram que a fase L1₂ somente se formou nas ligas com maiores adições de B, acima de 15% atômico.

Os resultados da análise química e microestrutural das amostras Fe₈₀Ga₂₀ com adições de B são mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Dados da caracterização química e microestrutural das ligas (Fe₈₀Ga₂₀)_{1-0,01y}B_y.

Amostra	Concentração de Fe (% at.)	Concentração de Ga (% at.)	Quantidade de Fe ₂ B (% vol.)
Fe ₈₀ Ga ₂₀	79,25 ± 0,08	20,75 ± 0,08	0
Fe _{79,6} Ga _{19,9} B _{0,5}	80,0 ± 0,5	20,0 ± 0,5	2,7 ± 0,3
Fe _{79,2} Ga _{19,8} B _{1,0}	79,8 ± 0,5	20,2 ± 0,5	3,8 ± 0,3
Fe _{78,8} Ga _{19,7} B _{1,5}	79,6 ± 0,4	20,4 ± 0,4	5 ± 1
Fe _{78,4} Ga _{19,6} B _{2,0}	79,2 ± 0,6	20,8 ± 0,6	8,9 ± 0,6

Conforme é possível verificar nos valores de concentração de Fe e Ga da Tabela 4.10, o desvio da composição medida em relação à composição nominal das ligas foi desprezível, o que garante que pelo menos a composição da liga mãe foi obtida em todas as amostras. A fração volumétrica da fase Fe₂B aumentou de 3% em volume na amostra com 0,5% at. de B até cerca de 9% em volume na amostra com 2% at. de B. Lembrando que, no caso das ligas Fe₈₀Al₂₀ com adições de B, a fração volumétrica de Fe₂B aumentou até 5%. A comparação dos resultados de todos os conjuntos de ligas desta tese será feita durante a discussão do último conjunto de ligas, o das ligas (Fe₇₂Ga₂₈)_{1-0,01y}B_y.

Para tentar confirmar a presença das fases A2 e D0₃ ou L1₂ e do boreto Fe₂B, foi realizada a análise dos resultados da difratometria de raios X. Os difratogramas das amostras são mostrados na Figura 4.15. É possível notar nesta figura a existência de três picos principais em todos os difratogramas. Assim como foi discutido anteriormente para o caso dos difratogramas das ligas Fe-Al-B, nas ligas Fe-Ga-B estes picos também podem pertencer tanto a fase A2 como D0₃ ou mesmo à mistura destas fases. Foi explicado na subseção anterior que os fatores de espalhamento de raios X do Fe e do Ga (ou Al) são similares, resultando em reflexões da super-rede D0₃ de intensidades extremamente baixas, o que dificulta a caracterização destas fases (BASUMATARY *et al.*, 2010).

Figura 4.15 – Efeito das adições de B no difratograma da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$.

Lograsso e Summers (2006), analisando os resultados da difração de raios X de alta resolução da liga $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ resfriada lentamente, observaram a existência de mais de um pico na reflexão referente ao plano (200) da fase A2, e atribuíram isso a presença da fase D0_3 . Eles realizaram a separação e o ajuste do perfil destes picos (Figura 2.14) e com isso calcularam a fração volumétrica de cada fase. Os valores obtidos por eles foram de 67,5% de A2 e 32,5% de D0_3 . Portanto, é provável que em nossas ligas a fase A2 também seja majoritária e que os picos dessa fase estejam se sobrepondo aos da fase D0_3 , sendo que, neste caso, a separação não é possível devido à limitação da técnica convencional utilizada. Entretanto, foram colocados na Figura 4.15 os índices de Miller dos planos correspondentes as duas fases, já que existe a probabilidade de ambas estarem presentes. A confirmação de que a fase escura localizada na região interdendrítica é a fase Fe_2B foi obtida com o exame do difratograma das amostras com 1,5 e 2% at. de B. Nestes difratogramas verificou-se o surgimento de um pico de baixa intensidade em $2\theta = 45^\circ$, que corresponde ao pico de maior intensidade do composto Fe_2B , resultante da reflexão no plano (211). Não foi possível identificar a presença das fases L1_2 ou B2 nos difratogramas.

Pelos difratogramas também não é possível perceber um deslocamento aparente dos picos de A2/D0₃ com o aumento do teor de B das amostras. Para confirmar se este deslocamento realmente não ocorreu, foi realizado o refinamento de estrutura, utilizando o método de Rietveld. Os parâmetros de rede a das fases A2 e D0₃, encontrados após o refinamento, são mostrados no gráfico da Figura 4.16. O parâmetro de rede a de D0₃ (eixo vertical à direita) é o dobro do mesmo parâmetro da fase A2 (eixo vertical à esquerda). Este gráfico mostra que a variação dos parâmetros de rede em função da adição de B não apresentou um comportamento bem definido e uma clara tendência de aumento. Tal como nas ligas Fe-Al-B, isto também pode ser visto como um indício da baixa solubilidade do B nas fases A2 ou D0₃ das ligas Fe-Ga-B. No gráfico interno é mostrada a qualidade do ajuste, representada pelo parâmetro χ^2 , sendo melhor este ajuste quanto mais próximo for de 1. Nestes refinamentos, o χ^2 variou entre 1,8 e 2,2, o que corresponde a um ajuste relativamente bom dos dados experimentais.

Figura 4.16 – Efeito das adições de B no parâmetro de rede a da fase A2/D0₃ da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$.

4.3.2 Efeito na magnetostricção

A Figura 4.17 apresenta os gráficos de magnetostricção longitudinal e transversal das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com diferentes concentrações de B, nas temperaturas de 4,2, 77 e 300 K. Nestes gráficos, as curvas com pontos de dados marcados por símbolos cheios correspondem à magnetostricção longitudinal (λ_L) e as curvas com dados marcados por símbolos vazios à magnetostricção transversal (λ_T). Ao analisarmos os gráficos desta figura, nossa primeira constatação foi que a magnetostricção das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$ possui fraca dependência da temperatura, pois não apresentaram um deslocamento relevante da curva com a mudança da temperatura de medida. Esta característica do comportamento da magnetostricção em relação à temperatura foi quantificada e é apresentada na última coluna da Tabela 4.11. Nesta tabela vemos que a variação máxima da magnetostricção foi de 1,4 ppm para uma variação de 100°C na amostra com 2% at. de B, o que de fato é uma variação bastante pequena. Esta variação é da mesma magnitude da variação observada nas ligas Fe-Al-B, cujo valor médio foi de $1,7 \pm 0,7$ ppm/°C. Outro aspecto que pode ser destacado é que a magnetostricção longitudinal em temperatura ambiente (300 K) foi ligeiramente superior a magnetostricção longitudinal em 77 e 4,2 K, exceto na amostra com 1% de B. Isto também ocorreu com a magnetostricção transversal de algumas ligas, se considerarmos o valor absoluto desta propriedade. Clark *et al.* (2002) mediram a dependência da magnetostricção $(3/2)\lambda_{100}$ de monocristais de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ em relação a temperatura. Seus resultados mostraram que a magnetostricção aumenta com a diminuição da temperatura, de 395 ppm em temperatura ambiente até cerca de 420 ppm em 100 K, e depois $(3/2)\lambda_{100}$ se torna aproximadamente constante até cerca de 4 K. Portanto, em geral, o comportamento de nossas curvas não está em concordância com o comportamento reportado por Clark e isto pode estar relacionado com a diferença de estrutura e condição de processamento de nossas amostras em relação às de Clark. Nós utilizamos amostras policristalinas e, neste caso, a interação entre os grãos pode resultar em um comportamento que não reflete o comportamento intrínseco do material. Além disso, sabe-se que o tamanho, a distribuição e a morfologia dos grãos influenciam bastante os resultados. Enquanto que, para amostras monocristalinas, obtém-se um resultado intrínseco ou mais independente das características microestruturais do material.

Figura 4.17 – Efeito das adições de B nas curvas de magnetostricção longitudinal (L) e transversal (T) da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$.

Para facilitar a comparação dos resultados, foi estabelecido o campo de 1 T como referência, e com isso foram obtidos os valores de magnetostricção longitudinal e transversal neste nível de campo a partir das curvas de cada amostra. Note que em 1 T todas as amostras já estão tecnicamente saturadas, porém, quase todas exibem alguma magnetostricção forçada (veja subseção 2.3). Os valores estão no gráfico da Figura 4.17 (f), e por este gráfico é possível ver que a magnetostricção longitudinal apresentou um leve aumento na amostra com a adição de 0,5% at. de B e um aumento mais substancial na amostra com adição de 1% at. de B em todas as temperaturas de medida, sendo que o valor de λ_L em temperatura ambiente desta última liga foi cerca de 22 ppm maior que a λ_L da liga mãe na mesma temperatura, o que corresponde a um aumento de 52% em λ_L . Já na amostra com 1,5% at. de B, a magnetostricção longitudinal foi praticamente a mesma da liga mãe, e na amostra com 2% at. de B houve até uma leve redução. Em relação à magnetostricção transversal, observou-se que a adição de B levou à um ligeiro aumento do valor absoluto desta deformação, porém, a curva não apresenta um aumento ou diminuição mais acentuado da deformação numa composição particular, tal como foi verificado na magnetostricção longitudinal para 1% at. de B. Em temperatura ambiente, por exemplo, a variação de λ_T não foi muito sistemática (veja Figura 4.17 (f)). A Tabela 4.11 mostra os valores de λ_L e λ_T obtidos em temperatura ambiente para o campo de 1 T. Uma outra característica que foi possível observar nos gráficos foi que a dependência da magnetostricção longitudinal em relação à temperatura para o caso da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com 1% de B, está em concordância com o que foi proposto por Clark e seus colaboradores (2002), ou seja, o valor de λ_L aumenta com a diminuição da temperatura e é aproximadamente igual em 77 e 4,2 K (~ 70 ppm).

Ao analisarmos o conjunto de curvas da Figura 4.17 também podemos relacionar a deformação magnetostrictiva com a anisotropia das amostras. Por exemplo, é possível ver que a λ_T se desviou de $-\lambda_L/2$ em algumas amostras, e isto normalmente está relacionado com a estrutura de grãos, ou seja, com a existência de grãos orientados e/ou heterogeneidade dos tamanhos de grão da amostra. De fato, este tipo de desvio é normal, uma vez que a estrutura de grãos dos materiais policristalinos reais raramente é constituída por grãos perfeitamente equiaxiais, principalmente no caso das ligas no estado bruto de solidificação, nas quais, além de grãos orientados e heterogêneos, podem existir tensões internas, variações de composição e outros tipos de defeitos estruturais. Uma rápida observação das micrografias da Figura 4.14 já nos permite detectar a existência de alguma orientação e heterogeneidade dos grãos ou das dendritas. Um parâmetro utilizado para

quantificar a contribuição da deformação na direção transversal é o coeficiente de Poisson ($\nu = -\lambda_T / \lambda_L$), o qual já foi utilizado na discussão dos resultados das ligas Fe-Al-B. Este coeficiente geralmente é utilizado na Teoria da Elasticidade para a deformação elástica de corpos submetidos à tensão mecânica. Mas neste caso, o ν será usado para comparar a deformação elástica induzida pelo campo magnético. Para materiais isotrópicos, o coeficiente de Poisson deve variar entre 0,25 e 0,5 para que não exista alteração de volume. Para muitos metais e ligas, os valores de ν variam entre 0,25 e 0,35 (CALLISTER, 2002). Os valores de ν , calculados com os dados experimentais de magnetostricção em temperatura ambiente, são mostrados na Tabela 4.13. Por esta tabela vemos que as amostras com 0, 1,5 e 2% at. de B foram as menos anisotrópicas, tendo elas os valores de ν de 0,37, 0,42 e 0,67, respectivamente.

Nos trabalhos publicados na literatura, tem sido comum o cálculo da magnetostricção máxima ou total $(3/2)\lambda_S = \lambda_L - \lambda_T$ (Equação 2.9, subseção 2.1.3). Embora este valor total não seja um parâmetro muito importante a ser levado em conta em aplicações, ele é considerado uma boa estimativa da performance do material em serviço, caso seja utilizada, por exemplo, a magnetostricção de monocristais (BORMIO-NUNES *et al.*, 2012). Neste caso, a relação entre a magnetostricção total e as constantes de magnetostricção λ_{100} e λ_{111} de um monocristal, é dada por: $\lambda_S = (2/5)\lambda_{100} - (3/5)\lambda_{111}$ (Equação 2.12, subseção 2.1.5). Além disso, o cálculo da magnetostricção total minimiza a contribuição de uma textura possivelmente existente no material. Na Figura 4.18 é mostrado o gráfico dos valores de $(3/2)\lambda$ calculados a partir de λ_L e λ_T para o campo de 1 T. Neste gráfico, fica evidente a existência de um pico na deformação magnetostrictiva com a adição de 1% at. de B à liga Fe₈₀Ga₂₀, sendo os valores máximos de 81,4 ppm em 300 K, 85,3 ppm em 77 K e 83,7 ppm em 4,2 K.

A Tabela 4.11 mostra os valores de magnetostricção total em temperatura ambiente das ligas Fe₈₀Ga₂₀ com adições de B. Pela análise dos valores da tabela, constatou-se que a magnetostricção em temperatura ambiente da amostra com 1% at. de B (81,4 ppm) foi 40% maior do que a magnetostricção da liga sem B (58 ppm) na mesma temperatura. Houve uma redução de apenas 5% na magnetostricção da liga com 1% at. de B com a elevação da temperatura de 77 para 300 K, o que confirma a baixa dependência da magnetostricção desta liga em relação à temperatura.

Figura 4.18 – Efeito das adições de B na magnetostricção total da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$.

Tabela 4.11 – Resultados de magnetostricção das amostras $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

y (% at. B)	λ_L (ppm) 300 K	λ_T (ppm) 300 K	$\lambda_L - \lambda_T$ (ppm)	$\nu = -\lambda_T/\lambda_L$	$\Delta\lambda/\Delta T$ (ppm/100°C)
0,0	$42,2 \pm 0,4$	$-15,8 \pm 0,3$	$58,0 \pm 0,7$	$0,37 \pm 0,01$	1,3
0,5	$50,2 \pm 0,4$	$-8,2 \pm 0,2$	$58,4 \pm 0,7$	$0,163 \pm 0,006$	1,3
1,0	$64,3 \pm 0,2$	$-17,1 \pm 0,2$	$81,4 \pm 0,3$	$0,267 \pm 0,003$	0,8
1,5	$42,5 \pm 0,8$	$-18,0 \pm 0,5$	61 ± 1	$0,42 \pm 0,02$	0,3
2,0	$36,2 \pm 0,3$	-24 ± 1	60 ± 1	$0,67 \pm 0,04$	1,4

A Figura 4.19 mostra as curvas de magnetização em temperatura ambiente (300 K) das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com adições de B. A pequena histerese identificada no perfil das curvas indica que todas as amostras são magneticamente macias, tal como também são as ligas Fe-Al-B. A Figura 4.19 (f) mostra o gráfico com os valores de magnetização no campo de 1 T. Considerando estes valores como os de saturação, temos M_S de 178, 177, 168, 169 e 165 Am^2/kg para as ligas com adições de 0, 0,5, 1, 1,5 e 2% at. de B, respectivamente. Portanto, verifica-se que, de modo geral, houve uma pequena diminuição da magnetização de saturação com o aumento da concentração de B.

Figura 4.19 – Efeito das adições de B na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado da liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$.

As contribuições dos momentos magnéticos das amostras com adições de B se originam das fases ferromagnéticas A2 e/ou D0_3 e da fase Fe_2B . A fase Fe_2B também é ferromagnética, com temperatura de Curie de 742°C e magnetização de saturação de $58 \text{ Am}^2/\text{kg}$ em 300 K. Portanto, a pequena redução de M_S nas amostras com B é devida a existência da fase Fe_2B , que tem menor magnetização de saturação (BORMIO-NUNES *et al.*, 2002).

Um grande número de trabalhos foi publicado sobre a magnetostricção das ligas Fe-Ga nos últimos 12 anos. Muitos resultados estão disponíveis na literatura para ligas em diversas condições de processamento e medidas com diferentes técnicas e configurações. Entretanto, existe uma considerável variação nos valores de magnetostricção publicados pelos grupos de pesquisa de ligas Fe-Ga, principalmente quando se tratam de materiais policristalinos. A magnetostricção das ligas Fe-Ga tem se mostrado bastante dependente do procedimento de preparação e do histórico de processamento térmico ou mecânico do material (veja Tabela 2.3). Para termos uma noção da coerência de nossos resultados e também para sabermos se o processamento utilizado neste trabalho foi benéfico em comparação com outras técnicas de preparação usualmente aplicadas, faremos a comparação com alguns resultados da literatura para ligas em condições mais próximas das condições de nossas amostras.

Srisukhumbowornchai e Guruswamy (2001, 2002) investigaram a magnetostricção, a magnetização e a coercividade de diversas ligas do sistema Fe-Ga, na forma de barras policristalinas, obtidas pela técnica de solidificação direcional e submetidas a vários tratamentos térmicos subsequentes. Por exemplo, para a liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ como-solidificada e sem aplicação de tensão compressiva, eles reportaram $\lambda_S = 76 \text{ ppm}$ (ou $(3/2)\lambda_S = 114 \text{ ppm}$), $M_S = 149 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e $H_C = 323 \text{ A/m}$ ($\mu_0 H_C = 32,3 \text{ mT}$). A comparação destes números com aqueles obtidos em nosso trabalho, de $(3/2)\lambda_S = 58 \text{ ppm}$ e de $M_S = 178 \text{ Am}^2/\text{kg}$, nos permite concluir que nossos resultados para a liga binária $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ estão em razoável concordância com os de Srisukhumbowornchai e Guruswamy, tendo em vista que as amostras possuem microestruturas e históricos diferentes.

Ao longo dos últimos anos, alguns autores publicaram trabalhos envolvendo pequenas adições de B às ligas $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ e $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$. Conforme foi visto nas subseções 2.6.6.1 e 2.6.6.2, os resultados destas pesquisas mostraram que o B realmente pode ser vantajoso, tanto para a magnetostricção como para as propriedades mecânicas do material. Os principais resultados destes trabalhos são apresentados na Tabela 4.12, juntamente com o resultado mais relevante do presente trabalho.

Tabela 4.12 – Valores de magnetostricção $(3/2)\lambda_S$ das ligas Fe-Ga-B reportados na literatura.

Autores	Composição	Forma	Condição	λ (ppm)
Basumatary <i>et al.</i> (2010)	$(\text{Fe}_{77}\text{Ga}_{23})_{0,999}\text{B}_{0,1}$	Lingote	Recozido e temperado	83 _L (53) _L
Na e Flatau (2008)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	Chapa	Como-laminada	35
Li <i>et al.</i> (2009)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	Chapa	Como-laminada	40
Li <i>et al.</i> (2012)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,995}\text{B}_{0,5}$	Chapa	Como-laminada	31
Gong, Jiang e Xu (2006)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$	Lingote	Como-solidificado	69 (65)
Gong, Jiang e Xu (2006)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$	Lingote	Como-solidificado	54 _L (50) _L
Na e Flatau (2008)	$(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$	Chapa	Como-laminada	50
Gao <i>et al.</i> (2009)	$(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,99}\text{B}_1$	Lingote	Recozido e temperado	50 _L (42) _L
Li <i>et al.</i> (2010)	$(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,99}\text{B}_1$	Chapa	Como-laminada	50
Lou <i>et al.</i> (2007)	$(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{0,97}\text{B}_3$	Filme	Como-depositado	33 _L (23) _L
Este trabalho	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$	Lingote	Como-solidificado	81 (58)
Este trabalho	$(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$	Lingote	Como-solidificado	64 _L (42) _L

L: Magnetostricção longitudinal (λ_L). Os valores de λ entre parênteses são das ligas sem o B.

Gong, Jiang e Xu (2006) investigaram a magnetostricção da liga $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ com adições de B em uma ampla faixa de concentrações, variando de 1 a 20% at. de B. Eles relataram um pequeno aumento de cerca de 6% na magnetostricção com a adição de 1% at. de B em relação as demais adições. Este aumento é descrito pelo primeiro pico magnetostrictivo no gráfico da Figura 4.20, no qual estão ilustrados os resultados de magnetostricção para a faixa de concentração de B avaliada em cada trabalho. Como também ocorreu um aumento específico na magnetostricção de nossa amostra $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,99}\text{B}_1$, assumimos que nossos resultados corroboram com os resultados de Gong e seus colaboradores. Embora, a magnetostricção reportada por Gong tenha sido cerca de 17% menor do que a magnetostricção de nossa liga. Na Tabela 4.12 constam os valores de

magnetostricção longitudinal e total da liga $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,99}\text{B}_1$ deste trabalho e da liga $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{0,99}\text{B}_1$ produzida por Gong. Analisando os valores da Tabela 4.12, concluímos que a magnetostricção total de nossa amostra $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,99}\text{B}_1$ (81 ppm) foi superior à média da magnetostricção total das demais ligas Fe-Ga-B mostradas na tabela (~46 ppm), sendo comparável a maior magnetostricção mostrada nesta tabela, a de 83 ppm da liga $(\text{Fe}_{77}\text{Ga}_{23})_{0,999}\text{B}_{0,1}$ obtida por Basumatary e seus colaboradores na direção longitudinal. Os maiores aumentos da magnetostricção da liga com B em relação à liga mãe foram o da liga de Basumatary (30 ppm ou 57% em λ_L) e de nosso trabalho (22 ppm ou 52% em λ_L e 23 ppm ou 40% em $(3/2)\lambda_S$). A razão pela qual ocorre este aumento da magnetostricção com a adição de 1% de B é desconhecida. As análises das micrografias e difratogramas não nos permitiram chegar a uma hipótese consistente para este comportamento. Entretanto, acredita-se que isto possa estar relacionado com as transições das fases A2, D0₃ ou L1₂, influenciadas pela presença do B ou da fase Fe₂B. Como foi visto na discussão das ligas Fe-Al-B (subseção 4.2.2), a fase Fe₂B possui magnetostricção de apenas 30 ppm em temperatura ambiente e, sendo assim, não poderia, por si só, fornecer a principal contribuição para o aumento da magnetostricção. Por outro lado, a sua presença na microestrutura poderia estar levando à obtenção de uma proporção ideal entre as fases A2 e D0₃, o que estaria diretamente relacionado ao aumento observado (BORMIO-NUNES *et al.*, 2012).

Figura 4.20 – Comparação da magnetostricção total com a literatura, adaptado de Gong, Jiang e Xu (2006).

4.4 EFEITO DAS ADIÇÕES DE B NA LIGA $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$

4.4.1 Efeito na microestrutura

As micrografias das amostras $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com adições de 0 até 2% at. de B são mostradas na Figura 4.21 (a) até (f). Elas mostram a microestrutura da região central do lingote na condição bruta de solidificação. De acordo com o diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Ga (Figura 2.11), a liga binária mãe (Figura 4.21 (a)) deve ser monofásica, constituída pela fase $L1_2$ ($\text{Fe}_3\text{Ga}\alpha$). Por outro lado, pelo diagrama de fases metaestável de Ikeda *et al.* (2002) (Figura 2.12), esta liga também seria monofásica, porém, constituída pela fase $\text{D}0_3$ (α'''). Tendo em vista que as amostras deste trabalho foram mantidas no estado bruto de solidificação e, portanto, numa condição distante da condição de equilíbrio, nos orientamos pelo diagrama metaestável.

O B promoveu um refinamento substancial da estrutura de grãos da matriz da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$, através da segregação do boreto Fe_2B nos contornos de grão, assim como também o fez nas ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$. Isto fica evidente ao examinarmos as micrografias da Figura 4.21 (a) até (e), em sequência. À partir da amostra com a adição de 1% at. de B (Figura 4.21 (c)), os grãos de $\text{D}0_3$ se tornaram nitidamente dendríticos, sendo que, com 2% at. de B, formaram finos cristais dendríticos, muitos com longos braços primários. Na Figura 4.21 (f) é mostrada uma micrografia com maior ampliação da região interdendrítica da amostra com 2% at. de B. Comparando esta micrografia com as micrografias similares das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com B, mostradas nas Figuras 4.1 (f) e 4.14 (f), respectivamente, constatamos que houve uma modificação no aspecto da região interdendrítica nas ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com B. Diferentemente da região do eutético $\text{A}2 + \text{Fe}_2\text{B}$ formada entre as ramificações dendríticas nas outras ligas, aqui o Fe_2B apresentou-se na forma de lamelas mais longas e individuais dispersas ao longo da região interdendrítica. Já a liga binária apresentou uma microestrutura heterogênea, com muitos grãos alongados em razão do crescimento preferencial na direção da extração de calor durante a solidificação. Por exemplo, no centro da imagem da Figura 4.21 (a) pode ser observado um grão com cerca de 227 μm de largura e 753 μm de comprimento (razão de aspecto de 0,3), enquanto que no canto direito da imagem, existem grãos menores e mais regulares, é o caso de um grão com 110 μm de largura e 176 μm de comprimento (razão de aspecto de 0,6).

(a) $y = 0,0$: $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ MEV/ERE 200 X.

(b) $y = 0,5$: $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,995}\text{B}_{0,5}$ MEV/ERE 200 X.

(c) $y = 1,0$: $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,99}\text{B}_{1,0}$ MEV/ERE 200 X.

(d) $y = 1,5$: $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,985}\text{B}_{1,5}$ MEV/ERE 200 X.

(e) $y = 2,0$: $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,98}\text{B}_{2,0}$ MEV/ERE 200 X.

(f) $y = 2,0$: $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,98}\text{B}_{2,0}$ MEV/ERE 2000 X.

Figura 4.21 – Efeito das adições de B na microestrutura da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$.

Os resultados das análises química e microestrutural das amostras $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com adições de B são mostrados na Tabela 4.13. Os valores de concentração de Fe e Ga mostrados nesta tabela indicam que a composição nominal, na prática, foi atingida em todas as amostras. A fração volumétrica da fase Fe_2B , obtida pela análise digital de imagens, aumentou de 5% em volume, a partir da amostra com 0,5% at. de B, até 9% em volume na amostra com 2% at. de B. A variação da fração volumétrica da fase Fe_2B em função da concentração de B na liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ é mostrada no gráfico da Figura 4.22. Para permitir uma comparação geral deste resultado, também são mostradas neste gráfico as variações da fração de Fe_2B das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$. Analisando o gráfico da Figura 4.22, verifica-se que as amostras das liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com 0,5, 1 e 2% at. de B apresentaram a maior fração de Fe_2B em comparação com as outras ligas. Para adições de 0,5 e 1% de B a fração de Fe_2B aparentemente seguiu a seguinte ordem de aumento: $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20} < \text{Fe}_{80}\text{Al}_{20} < \text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28} + 0,5$ ou 1% at. de B.

A determinação da presença das fases D0_3 e Fe_2B na microestrutura das amostras da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com adições de B, foi realizada pela análise dos resultados da técnica de difração de raios X, realizada em temperatura ambiente. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 4.23. Os três picos presentes em todos os difratogramas, pertencem à fase D0_3 e possuem os índices de Miller (220), (400) e (422). Já a fase Fe_2B foi identificada pelo pico de baixa intensidade que apareceu na posição $2\theta = 45^\circ$ nas amostras com 1,5 e 2% at. de B. Esta fase foi confirmada após a constatação de que este pico coincide em posição com o pico mais intenso do difratograma da fase Fe_2B , simulado à partir de dados cristalográficos experimentais da literatura (VILLARS; CALVERT, 1996). Nos difratogramas também constam os ajustes (linha vermelha contínua), realizados pela técnica de refinamento de estrutura, através do método de Rietveld. Este ajuste nos permitiu obter os valores do parâmetro de rede da fase D0_3 mostrados na Figura 4.24.

Tabela 4.13 – Dados da caracterização química e microestrutural das ligas $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

Amostra	Concentração de Fe (% at.)	Concentração de Ga (% at.)	Quantidade de Fe_2B (% vol.)
$\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$	$71,6 \pm 0,1$	$28,4 \pm 0,1$	0
$\text{Fe}_{71,6}\text{Ga}_{27,9}\text{B}_{0,5}$	$71,73 \pm 0,07$	$28,27 \pm 0,07$	$4,6 \pm 0,8$
$\text{Fe}_{71,3}\text{Ga}_{27,7}\text{B}_{1,0}$	$71,3 \pm 0,1$	$28,7 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,4$
$\text{Fe}_{70,9}\text{Ga}_{27,6}\text{B}_{1,5}$	$71,79 \pm 0,01$	$28,21 \pm 0,01$	4 ± 1
$\text{Fe}_{70,6}\text{Ga}_{27,4}\text{B}_{2,0}$	$71,61 \pm 0,02$	$28,39 \pm 0,02$	9 ± 2

Figura 4.22 – Comparação da fração volumétrica de Fe_2B das amostras Fe-Al-B e Fe-Ga-B.

Figura 4.23 – Efeito das adições de B no difratograma da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$.

Figura 4.24 – Efeito das adições de B no parâmetro de rede a da fase $D0_3$ da liga $Fe_{72}Ga_{28}$.

O gráfico da Figura 4.24, indica que o parâmetro de rede da fase $D0_3$ foi maior nas ligas com B em relação à liga mãe, sendo $a = 0,5826 \pm 0,0005$ nm nesta última e $a = 0,5875 \pm 0,0005$ nm na liga com 2% at. de B, o que representa um aumento de 0,0049 nm. Entretanto, a qualidade do ajuste foi inferior na liga binária em relação às ligas com B devido ao deslocamento observado no pico central (índice (400) na Figura 4.23) em relação ao mesmo pico do difratograma refinado da amostra das ligas com 0, 0,5 e 1% at. de B. Este deslocamento sugere que outro pico poderia estar se somando ao pico da fase $D0_3$ nesta posição, indicando que uma segunda fase estaria presente em menores concentrações de B. Esta fase adicional poderia ser a fase A2 ou alguma outra fase desconhecida, uma vez que as fases possíveis $B2$, $L1_2$, $D0_{19}$ e Fe_2B não possuem picos neste ângulo de difração. A qualidade do ajuste feito pelo refinamento é quantificada pelo parâmetro χ^2 , representado no gráfico interno da Figura 4.24. O χ^2 variou de 2,7 a 1,8, o que indica um ajuste bastante razoável dos dados experimentais. É importante ressaltar que, no caso das ligas $(Fe_{72}Ga_{28})_{1-0,01y}B_y$, as análises no difratômetro foram realizadas em amostras na forma de um sólido contínuo, ao invés de um pó, o que explica o surgimento de orientação preferencial do pico (422) na liga mãe ($y = 0$; Figura 4.23). Também não foi possível caracterizar um deslocamento dos picos com o aumento da concentração de B e, se desconsiderarmos o parâmetro de rede da liga mãe no gráfico da Figura 4.24, podemos concluir que o parâmetro se manteve aproximadamente constante nas amostras com B.

Bórmio-Nunes *et al.* (2011), em sua análise dos dados de DRX, apontaram a presença da fase A2 nas amostras da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com 0,5, 1 e 2% at. de B adicionados, e sugeriram que as adições de B estariam suprimindo parcialmente o ordenamento da fase D0_3 , permitindo assim a retenção da fase A2 nestas amostras.

Nos gráficos da Figura 4.25 (a) até (d) são mostradas ampliações na região do pico mais intenso (110)/A2 ou (220)/ D0_3 dos difratogramas experimentais das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$. Nos gráficos (a), (b) e (c) são avaliados os efeitos do B na posição e na intensidade deste pico, através da sobreposição da reflexão da liga mãe com a reflexão da liga contendo a maior concentração de B, isto é, a liga com 2% at. de B.

Figura 4.25 – Efeito das adições de B, Al e Ga na posição e intensidade no pico máximo de DRX.

Nos gráficos da Figura 4.25 (a) até (c), é possível ver que não ocorreu o deslocamento do pico mais intenso com a adição de B em nenhum dos três conjuntos de ligas, o que corrobora, mais uma vez, com a hipótese de insolubilidade do B na fase A2 e/ou D0_3 . Nas ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ (Figuras 4.25 (a) e (b)) houve uma diminuição na intensidade deste pico com a presença do B, o que é coerente com o fato de que a fração volumétrica de $\text{A2}/\text{D0}_3$ diminuiu com a formação do Fe_2B . Entretanto, na liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ foi

observado um comportamento oposto, ou seja, a intensidade aumentou com o aumento da concentração de B. Supõe-se que isto esteja relacionado com a presença da fase A2 na liga com 2% at. de B, enquanto que na liga sem B, a fase A2 não estaria presente e esta liga seria praticamente monofásica e constituída da fase $D0_3$, que possui o pico (220) menos intenso do que o pico (110) da fase A2. Portanto, a contribuição da fase A2 para a elevação da intensidade do pico estaria suplantando a contribuição da fração volumétrica menor das fases A2 e $D0_3$ (pela formação da fase Fe_2B) para a redução da intensidade do pico na liga $Fe_{72}Ga_{28}$ com 2% at. de B, ocasionando o aumento observado. Mas, isto é somente uma hipótese, uma vez que as ligas $Fe_{72}Ga_{28}$ não foram analisadas na forma de pó, possibilitando a ocorrência de orientação preferencial no pico da amostra com 2% at. de B.

No gráfico da Figura 4.25 (d) é comparado o pico de cada liga binária com o pico do Fe puro. Embora o Ga tenha o raio atômico um pouco menor (0,135 nm) do que o raio atômico do Al (0,143 nm), quando presente como soluto substitucional na mesma proporção que o Al (20%) o Ga promove um maior deslocamento do pico para menores ângulos, o que significa que ele gerou uma maior expansão da rede do Fe do que o Al. Na Figura 4.25 (d), acima de cada pico também está indicada a fase (ou as fases) que contribui para aquele pico. Consideramos que as reflexões individuais das fases A2 (Fe puro) e $D0_3$ ($Fe_{72}Ga_{28}$) estão convoluídas nos picos intermediários das ligas $Fe_{80}Al_{20}$ e $Fe_{80}Ga_{20}$ e, como o pico da liga $Fe_{80}Al_{20}$ é mais intenso do que o pico da liga $Fe_{80}Ga_{20}$, a fase A2 estaria presente em maior proporção do que a fase $D0_3$ na liga $Fe_{80}Al_{20}$. Conforme foi reportado por Lograsso e Summers (2006), a fase ordenada $D0_3$ possui reflexões de baixa intensidade. Assim, com base nesta observação e na previsão da fase presente na liga com 28% at. de Ga pelo diagrama de fases metaestável de Ikeda, admitimos que o pico de menor intensidade da Figura 4.25 (d) pertence a fase $D0_3$.

4.4.2 Efeito na magnetostricção

A Figura 4.26 (a) até (f) mostra os gráficos de magnetostricção longitudinal e transversal das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com diferentes concentrações de B, medida nas temperaturas de 4,2, 77 e 300 K. Verificamos que estas ligas exibiram elevados valores de magnetostricção, considerando o fato de serem materiais policristalinos. A magnetostricção chegou a atingir 214 ppm na direção longitudinal na liga com 1% at. de B em 4,2 K. Por outro lado, estas ligas apresentaram maior dependência da magnetostricção em relação à temperatura, pois houve um visível deslocamento das curvas com a alteração da temperatura de medida. A Tabela 4.14 mostra que a variação da magnetostricção com a temperatura, das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com adições de B, foi uma ordem de grandeza maior que a das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com adições de B. Por exemplo, na liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com B a variação máxima foi de 32,1 ppm para uma variação de 100°C na amostra com 1% at. de B, enquanto que na liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ com B a variação máxima foi de 3 ppm para a mesma variação de temperatura na amostra com 2% at. de B. As ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ exibiram um comportamento esperado em relação aos valores de magnetostricção em cada condição de temperatura, ou seja, tanto a magnetostricção longitudinal como a transversal (em módulo) aumentaram com a redução da temperatura a partir de 300 K, sendo que em 4,2 K foram obtidos os maiores valores. Estas ligas também exibiram uma menor magnetostricção forçada, que foi constatada pela formação de um platô quase horizontal após a saturação técnica. A oscilação observada após a saturação da magnetostricção longitudinal da amostra com 1% de B em 300 K (Figura 4.26 (c)), se deve às variações de temperatura resultantes da ação do controle P.I.D. do sistema de medida, como resposta aos parâmetros adotados.

O gráfico (f) da Figura 4.26 mostra os valores de magnetostricção longitudinal e transversal em 1 T. Por este gráfico é possível ver que os valores de magnetostricção longitudinal das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com B apresentaram um comportamento similar ao das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com B, exibindo um pico de deformação magnetostrictiva na amostra com 1% at. de B.

Figura 4.26 – Efeito das adições de B nas curvas de magnetostricção da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$.

Na escala do gráfico da Figura 4.26 (f), as adições de B mostraram não ter efeito sobre a magnetostricção transversal das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$. Em outras palavras, o B aparentemente teve um efeito muito mais pronunciado na magnetostricção longitudinal do que na magnetostricção transversal. Por exemplo, a magnetostricção longitudinal em temperatura ambiente (129 ppm) da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com 1% at. de B foi 69 ppm mais alta que a magnetostricção longitudinal da liga mãe na mesma temperatura (60 ppm), o que corresponde a um aumento de 116% em λ_L . Curiosamente, o aumento de λ_L foi observado somente na amostra com adição de 1% de B, nas demais adições de B ocorreu a diminuição do valor de λ_L . A Tabela 4.14 lista os valores de magnetostricção longitudinal e transversal obtidos neste trabalho para as ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$.

A magnetostricção transversal apresentou valores muito próximos em todas as amostras. Por exemplo, a λ_T média das amostras com B foi estatisticamente igual a λ_T da liga mãe, sendo $\lambda_T = -13 \pm 1$ ppm nas ligas com B (médio) e $\lambda_T = -13,9 \pm 0,3$ ppm na liga mãe, o que reforça a hipótese de independência de λ_T em relação ao teor de B na faixa de composição estudada.

Analisando a magnetostricção das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com adições de B do ponto de vista da anisotropia, através do coeficiente de Poisson (ν) (Tabela 4.14), constatamos que, de modo geral, as amostras exibiram baixa anisotropia, pois os valores de ν em temperatura ambiente ficaram próximos do ν de um material isotrópico perfeito (0,25). A amostra mais anisotrópica foi justamente aquela na qual a magnetostricção longitudinal foi mais pronunciada, isto é, na amostra com 1% at. de B, cujo ν foi de 0,11.

Para as ligas $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$ também foram calculados os valores de magnetostricção total $(3/2)\lambda_{IT} = \lambda_L - \lambda_T$. Os resultados calculados para cada temperatura de medida estão dispostos no gráfico da Figura 4.27, em função da concentração de B. O mesmo pico de deformação, observado no valor de λ_L da amostra com 1% at. de B em relação a λ_L das demais amostras, se manifestou nos resultados de magnetostricção total, uma vez que o B mostrou não possuir influência sobre λ_T destas ligas. O gráfico mostra que a magnetostricção total da amostra com 1% de B chegou a atingir 238 ppm em 4,2 K e 143 ppm em temperatura ambiente (300 K). Por estes valores, verificamos que a diminuição de $(3/2)\lambda_{IT}$ com o aumento da temperatura de 4,2 para 300 K foi de 95 ppm ou de 40%. Independentemente desta diminuição, decorrente da forte dependência térmica, é possível afirmar que a magnetostricção foi bastante elevada, mesmo em temperatura ambiente.

Figura 4.27 – Efeito das adições de B na magnetostricção total da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$.

Tabela 4.14 – Resultados de magnetostricção das amostras $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{1-0,01y}\text{B}_y$.

y (% at. B)	λ_L (ppm) 300 K	λ_T (ppm) 300 K	$\lambda_L - \lambda_T$ (ppm)	$\nu = -\lambda_T/\lambda_L$	$\Delta\lambda/\Delta T$ (ppm/100°C)
0,0	$59,8 \pm 0,6$	$-13,9 \pm 0,3$	$73,7 \pm 0,9$	$0,232 \pm 0,007$	17,5
0,5	$47,1 \pm 0,4$	$-12,7 \pm 0,4$	$59,8 \pm 0,8$	$0,27 \pm 0,01$	14,3
1,0	129 ± 1	$-14,5 \pm 0,4$	143 ± 2	$0,113 \pm 0,004$	32,1
1,5	$53,2 \pm 0,2$	$-13,22 \pm 0,04$	$66,4 \pm 0,2$	$0,249 \pm 0,002$	17,1
2,0	$41,5 \pm 0,2$	$-10,8 \pm 0,2$	$52,3 \pm 0,4$	$0,261 \pm 0,005$	13,4

No gráfico da Figura 4.28 são comparados os valores de magnetostricção total obtidos em temperatura ambiente para as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ em função das adições de B. Os pontos com círculos pontilhados indicam os valores máximos obtidos em cada grupo de ligas. Comparando os valores máximos obtidos em temperatura ambiente mostrados no gráfico, concluímos que a magnetostricção total de 143 ppm obtida na liga $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,99}\text{B}_1$ foi cerca de 76% maior que a magnetostricção de 81,4 ppm da liga $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,99}\text{B}_1$ e cerca de 92% mais elevada que a magnetostricção de 74,4 ppm da liga $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,98}\text{B}_2$. Entretanto, uma desvantagem observada durante o procedimento de preparação das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$, é o fato delas serem visivelmente mais frágeis do que as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, devido principalmente ao maior teor de Ga presente.

Figura 4.28 – Comparação da magnetostricção total das amostras Fe-Al-B e Fe-Ga-B.

No gráfico da Figura 4.29 são mostradas as curvas de magnetostricção longitudinal e transversal em função do campo magnético aplicado para as amostras nas quais foram obtidos os resultados mais relevantes de magnetostricção. Este gráfico nos permite ter uma boa noção da diferença de capacidade de deformação magnetostrictiva de cada liga.

Figura 4.29 – Comparação da curva das ligas de maior magnetostricção.

Pela Figura 4.29, também é possível verificar que a maior magnetostricção longitudinal em temperatura ambiente foi de fato a da liga $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,99}\text{B}_1$. Conforme já foi mencionado, a oscilação observada em λ_L após a saturação foi ocasionada por fatores experimentais. Já a liga $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,98}\text{B}_2$ exibiu a maior magnetostricção transversal. Lembrando que nas ligas Fe-Al-B, o B parece ter tido efeito sobre λ_T .

As curvas no gráfico da Figura 4.30 representam a dependência da magnetostricção em relação à temperatura, quantificada como $\Delta\lambda/\Delta T$ em função da concentração de B nos três conjuntos de ligas estudados neste trabalho. Por este gráfico fica claro que as amostras da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ apresentaram uma forte dependência térmica e que a amostra mais magnetostrictiva foi também a mais dependente da temperatura. Por outro lado, nas amostras das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ esta dependência foi muito fraca, sendo a variação máxima da magnetostricção menor do que 2 ppm para uma mudança de 100°C . O gráfico interno da Figura 4.30 mostra uma ampliação da região das curvas das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$. Nesta ampliação observa-se que os comportamentos da dependência térmica da magnetostricção das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ em função do teor de B foram um pouco parecidos.

Figura 4.30 – Dependência da magnetostricção da temperatura das amostras Fe-Al-B e Fe-Ga-B.

O gráfico da Figura 4.31 compara a anisotropia das ligas, representada pelo coeficiente de Poisson (ν). As linhas horizontais no interior do gráfico delimitam a faixa de valores de ν para os quais não existe alteração de volume na deformação elástica, sendo que um material perfeitamente isotrópico possui $\nu = 0,25$. Pelo gráfico, verifica-se que as amostras $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ foram as mais isotrópicas, pois seus valores de ν ficaram próximos de 0,25. Nas ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ houve uma dispersão dos valores ao redor da faixa, indicando que estas ligas foram as mais anisotrópicas. Já as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ aparentemente exibiram uma tendência de aumento do coeficiente de Poisson com a elevação da concentração de B de 0,5 até 2% at. de B. Neste caso, a amostra contendo 1% at. de B foi a mais isotrópica e também a que exibiu a maior magnetostricção.

Figura 4.31 – Comparação do coeficiente de Poisson das amostras Fe-Al-B e Fe-Ga-B.

A Figura 4.32 (a) até (f) apresenta os gráficos de magnetização em temperatura ambiente das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com adições de B. De modo análogo ao das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ com adições de B, as curvas de magnetização das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com B também exibiram histerese muito pequena, o que caracteriza estas ligas como magneticamente macias. A Figura 4.32 (f) mostra o gráfico com os valores de magnetização no campo de 1 T. Considerando estes valores como os de saturação, temos M_s de 125, 125, 121, 122 e 121 Am^2/kg para as ligas com adições de 0, 0,5, 1, 1,5 e 2% at. de B, respectivamente.

Figura 4.32 – Efeito das adições de B na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado da liga Fe₇₂Ga₂₈.

Como a diferença entre os valores de magnetização de saturação das amostras $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com B é muito pequena, é provável que eles sejam estatisticamente iguais, e a variação observada no gráfico da Figura 4.32 (f) seja proveniente de um erro estatístico ou aleatório inerente à técnica. Entretanto, ao compararmos os valores de M_S das ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ com os valores de M_S das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$, constatamos que ambas possuem um comportamento semelhante (Figura 4.33). Por conterem 8% de Fe a menos do que as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$, as ligas $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ exibiram valores menores de M_S . Entretanto, a diminuição dos valores de M_S não foi de 8%. Por exemplo, ao compararmos o valor de M_S da amostra binária $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$, que foi de $178 \text{ Am}^2/\text{kg}$, com o valor de M_S da amostra $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$, que foi de $125 \text{ Am}^2/\text{kg}$, concluímos que houve uma redução de 30% em M_S . No caso das ligas com B, além da contribuição dos momentos magnéticos das fases A2 e D0_3 para a magnetização total da amostra, temos também a contribuição dos momentos da fase Fe_2B , que por possuir menor M_S ($58 \text{ Am}^2/\text{kg}$), ao ter a sua fração volumétrica aumentada, promove uma diminuição no M_S total da liga.

Figura 4.33 – Comparação da magnetização das ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$.

Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007) classificaram as ligas Fe-Ga em três tipos: Tipo I, Tipo Misto e Tipo II, conforme as características estruturais e a resposta magnetostrictiva. Neste contexto, a liga $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ não temperada deve ser do Tipo Misto

(possui as fases A2 e D0₃) e a liga Fe₇₂Ga₂₈ deve ser do Tipo II. Estes dois tipos de ligas não têm recebido o mesmo nível de atenção que as ligas do Tipo I, principalmente as ligas na região do segundo máximo magnetostrictivo (Figura 2.9), situadas na faixa entre 27 e 30% at. de Ga. Portanto, ainda existem poucos trabalhos de pesquisa das ligas Fe₇₂Ga₂₈ ou composições próximas. Dentre estes trabalhos encontram-se os realizados por Srisukhumbowornchai e Guruswamy (2001, 2002), que investigaram a magnetostricção, a magnetização e a coercividade de diversas ligas Fe-Ga, entre elas a liga policristalina Fe_{72,5}Ga_{27,5} produzida por solidificação direcional. Por exemplo, para esta liga recozida em 1100°C por 1 h e sem aplicação de tensão compressiva, eles reportaram $\lambda_S = 56$ ppm (ou $(3/2)\lambda_S = 84$ ppm), $M_S = 114$ Am²/kg e $H_C = 1,424$ A/m. Para a liga Fe_{72,5}Ga_{27,5} como solidificada e sem tensão compressiva, eles obtiveram $\lambda_S = 51$ ppm (ou $(3/2)\lambda_S = 76,5$ ppm), $M_S = 110$ Am²/kg e $H_C = 1,495$ A/m. Comparando estes resultados com os nossos, obtidos para a liga binária Fe₇₂Ga₂₈ e reportados aqui como $(3/2)\lambda_S = 74$ ppm e $M_S = 125$ Am²/kg, concluímos que eles estão em boa concordância, tendo em vista que as amostras possuem históricos de processamento e microestruturas diferentes.

É possível estimar a magnetostricção de saturação de um material policristalino com grãos aleatórios, a partir das constantes de magnetostricção λ_{100} e λ_{111} de monocristais, utilizando a Equação 2.12 (subseção 2.1.5). Os valores de λ_{100} e λ_{111} das ligas Fe-Ga podem ser obtidos nos gráficos compilados por Summers, Lograsso e Wun-Fogle (2007), mostrados nas Figuras 2.9 e 2.17. De acordo com estas figuras, para a liga Fe₈₀Ga₂₀, tem-se $(3/2)\lambda_{100} = 263$ ppm e $(3/2)\lambda_{111} = -20$ ppm e para a liga Fe₇₂Ga₂₈ tem-se $(3/2)\lambda_{100} = 382$ ppm e $(3/2)\lambda_{111} = 54$ ppm. Aplicando a Equação 2.12, obtemos $(3/2)\lambda_S = 93$ ppm para a liga Fe₈₀Ga₂₀ e $(3/2)\lambda_S = 185$ ppm para a liga Fe₇₂Ga₂₈, que correspondem a valores 60% e 30% maiores, respectivamente, do que os obtidos em nosso trabalho. Entretanto, isto serve somente como uma estimativa do quanto de deformação as ligas poderão desenvolver com uma microestrutura ideal. Como a λ_{111} das ligas Fe-Ga permanece aproximadamente constante nas ligas Fe₈₀Ga₂₀ e Fe₇₂Ga₂₈ (veja Figura 2.17), podemos estimar o valor de λ_{100} de monocristais das ligas (Fe₈₀Ga₂₀)_{0,99}B₁ e (Fe₇₂Ga₂₈)_{0,99}B₁, considerando λ_{111} igual ao da liga binária e isolando a λ_{100} na Equação 2.12. Os valores de $(3/2)\lambda_S$ medidos nestas ligas são mostrados nas Tabelas 4.11 e 4.14. Este cálculo nos fornece $(3/2)\lambda_{100} = 233$ ppm para a liga (Fe₈₀Ga₂₀)_{0,99}B₁ e $(3/2)\lambda_{100} = 277$ ppm para a liga (Fe₇₂Ga₂₈)_{0,99}B₁, o que indica que estas ligas possuem potencial para exibir elevada magnetostricção em monocristais.

5 CONCLUSÃO

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

As adições de B ocasionaram a formação da fase Fe_2B nos contornos de grão da fase A2 e/ou D0_3 das ligas Fe-Al e Fe-Ga, resultando na redução do tamanho de grão e formação de cristais dendríticos de A2/ D0_3 , com o microconstituente eutético $\text{Fe}_2\text{B} + \text{A2}$ localizado na região interdendrítica.

Pelos resultados da difratometria de raios X, foram observados picos provenientes da fase A2 e/ou D0_3 presentes em todas as amostras. Entretanto, devido às similaridades cristalográficas existentes entre o Fe, o Al e o Ga, não foi possível diferenciar estas fases. Por outro lado, a fase Fe_2B foi identificada nos difratogramas das amostras com 1,5 e 2% de B nos três grupos de ligas avaliados. A maior fração volumétrica de Fe_2B obtida foi de 9% na amostra da liga $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ contendo 2% at. de B. O aumento da fração de Fe_2B também elevou a dureza das ligas, por exemplo, a liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ com 2% at. de B e 5% em volume de Fe_2B apresentou uma dureza 20% maior que a dureza da liga mãe. Em nenhuma das ligas foi verificado um aumento do parâmetro de rede a da fase A2/ D0_3 , indicando que o B pode ser insolúvel nestas fases. A análise química por EDS mostrou que a composição nominal das ligas binárias foi atingida em todas as amostras.

Entre as adições de B avaliadas, duas tiveram um efeito benéfico na magnetostricção, são elas as adições de 2% at. de B na liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ e de 1% at. de B nas ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$. Por exemplo, a magnetostricção total da liga $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{0,98}\text{B}_2$ foi de 74,4 ppm, sendo esta correspondente ao dobro da magnetostricção total da liga $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ sem B (36,4 ppm). Este aumento na magnetostricção total foi resultado de um aumento tanto da magnetostricção longitudinal como da transversal. A λ_T da liga com 2% de B chegou a ser 24 vezes maior (em módulo) que a λ_T da liga binária. No sistema Fe-Ga-B, os valores de magnetostricção total das ligas $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,99}\text{B}_1$ e $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,99}\text{B}_1$ foram de 81,4 e 143 ppm, respectivamente. Neste caso, a magnetostricção da liga $(\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20})_{0,99}\text{B}_1$ foi 40% maior que a magnetostricção de sua liga binária (58 ppm), e na liga $(\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28})_{0,99}\text{B}_1$, a magnetostricção praticamente dobrou em relação a magnetostricção da liga binária (73,7 ppm). Nas ligas Fe-Ga, o B aparentemente não teve efeito sobre a magnetostricção transversal, portanto, nestas ligas o aumento observado na magnetostricção total resultou do aumento da magnetostricção longitudinal.

Para explicar o aumento nestas composições específicas, foi suposto que o B estaria relacionado com a obtenção de uma proporção ideal entre as fases A2 e D0₃. Esta proporção seria alcançada pelo aumento da fração volumétrica da fase A2 em relação à fase D0₃, através da precipitação da fase Fe₂B nos contornos de A2 e consequente inibição da formação de D0₃ nesta região, ocasionando um aumento na magnetostricção similar ao obtido com o recozimento seguido de têmpera, geralmente realizado nas amostras binárias.

A solidificação rápida proporcionou um aumento de 26% na magnetostricção da liga Fe₈₀Al₂₀ quando comparada a magnetostricção da mesma liga no estado bruto de solidificação. Entretanto, a solidificação rápida já não teve um efeito importante nas ligas ternárias Fe-Al-B. Nestas ligas os valores de magnetostricção foram comparáveis ao valor da magnetostricção da liga binária Fe₈₀Al₂₀ como-solidificada (~36 ppm).

Os aumentos na magnetostricção obtidos nas ligas policristalinas Fe₈₀Al₂₀, Fe₈₀Ga₂₀ e Fe₇₂Ga₂₈ com as adições de 1 e 2% de B criam a possibilidade de se obter aumentos ainda mais substanciais em monocristais e ligas texturizadas ou solidificadas direcionalmente. Além disso, como no caso da liga Fe₈₀Al₂₀ este aumento ocorreu na borda da faixa de concentração de B investigada, torna-se necessário continuar com a exploração para maiores adições de B. Portanto, este trabalho pode ser considerado um passo inicial para uma pesquisa subsequente da magnetostricção das ligas Fe-Al-B e Fe-Ga-B por nosso grupo, que atualmente já conta com outros alunos de graduação e pós-graduação, estudando o efeito de maiores adições de B e de diferentes processos de preparação e processamento mecânico destas ligas.

Dentro do contexto das pesquisas recentes sobre as ligas Fe-Ga e Fe-Al, que têm procurado aumentar os valores de magnetostricção delas para torná-las ainda mais atraentes para aplicações, acreditamos que este trabalho fornece uma contribuição relevante, uma vez que explora um método que tem possibilidade de melhorar a magnetostricção e que, até então, tem sido pouco utilizado nestas pesquisas, o método da adição ternária de elementos de pequeno tamanho atômico, neste caso o B. Além disso, avaliamos pela primeira vez a magnetostricção das ligas Fe₈₀Al₂₀ e Fe₇₂Ga₂₈ com adições de B e, para algumas composições, obtivemos resultados superiores ao da liga binária deste trabalho e de trabalhos similares da literatura.

REFERÊNCIAS⁶

ALFA AESAR. A **Johnson Matthey Company**. Disponível em: <<http://www.alfa.com/pt/gh100w.pgm>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

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

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

ATULASIMHA, J.; FLATAU, A. B. A review of magnetostrictive iron-gallium alloys. **Smart Materials and Structure**, v. 20, n. 043001, p. 1-15, Apr. 2011.

AZEVEDO, M. M. P.; ROGALSKI, M. S.; SOUSA, J. B. Magnetoresistance and phase analysis in splat-cooled Fe-Cu granular alloys. *Solid State Communications*, v. 100, n. 9, p. 639-644, July 1996.

BARCZA, A. **Magnetostriction in rare earth elements measured with capacitance dilatometry**. 2006. 83 f. Thesis – Institut für Experimentalphysik, Technical University Vienna, Viena, 2006.

BASUMATARY, H. et al. Beneficial effect of boron on the structural and magnetostrictive behavior of Fe₇₇Ga₂₃ alloy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 18, p. 2769-2772, Sept. 2010.

BENATAR, J. G. **FEM implementation of magnetostrictive-based applications**. 2005. 161 f. Thesis – Faculty of the Graduate School, University of Maryland, Maryland, 2005.

⁶ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

BORMIO-NUNES, C. et al. Improved magnetostriction of $\text{Fe}_{72}\text{Ga}_{28}$ boron doped alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 07A934, p. 1-3, Apr. 2011. Supplement. 55th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Atlanta-GA, 2010.

_____. Magnetostriction and structural characterization of Fe-Ga-X (X = Co, Ni, Al) mold-cast bulk. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 820-822, Jan. 2005.

_____. Magnetostriction of the polycrystalline $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ alloy doped with boron. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 539, p. 226-232, June 2012.

BRAS, J. et al. Transformation ordre-desordre dans la solution solide de fer-gallium. **Acta Metallurgica**, v. 25, p. 1077-1084, Jan. 1977.

BROWN, A.; GARNISH, J. D.; HONEYCOMBE, W. K. The distribution of boron in pure iron. **Metal Science**, v. 8, p. 317-324, 1974.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589 p.

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

CLARK, A. E. et al. Magnetostriction of ternary Fe-Ga-X (X=C, V, Cr, Mn, Co, Rh) alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 09C507, p. 1-3, May 2007. Supplement. Joint Magnetism and Magnetic Materials Conference, Baltimore-MD, 2007.

_____. Temperature dependence of the magnetostriction and magnetoelastic coupling in $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ (x = 14.1, 16.6, 21.5, 26.3) and $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 07B310, p1-3, Jan. 2008.

_____. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, May. 2003.

_____. Magnetic and magnetostrictive properties of galfenol alloys under large compressive stresses. In: PACIFIC RIM INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSING, 4., 2001, Honolulu. **Proceedings...** Honolulu: Japan Inst. Metals, 2001, p. 1711-1714.

_____. Magnetostrictive properties of galfenol alloys under compressive stress. **Materials Transactions**, v. 43, p. 881-886, May 2002.

COEY, J. M. D. **Magnetism and magnetic materials**. New York: Cambridge University Press, 2010. 614 p.

DAI, L. et al. Magnetism, elasticity, and magnetostriction of FeCoGa alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 8627-8629, May 2003.

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

_____. Magnetostrictive materials. In: Schwartz, M. **Encyclopedia of smart materials**. New York: John Wiley and Sons, 2002, p. 600-620.

DASARATHY, C.; HUME-ROTHERY, W. System iron-gallium. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, v. 286, n. 1405, p. 141, 1965.

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

EDA, H. et al. Giant magnetostrictive materials. In: Schwartz, M. **Encyclopedia of smart materials**. New York: John Wiley and Sons, 2002, p. 503-519.

EPPERSON, J. E.; SPRUIELL, J. E. An X-ray single crystal investigation of iron-rich alloys of iron and aluminum: phase relations in alloys containing between 14-at. and 23-at. aluminum. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, pt. 1, p. 1721, 1969.

_____. An X-ray single crystal investigation of iron-rich alloys of iron and aluminum: diffuse scattering measurements of short-range order in alloys containing 14-at. and 18.3-at. aluminum. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, pt. 2, p. 1733, 1969.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Livraria da Física, 2005. 192 p.

FULLPROF SUITE. Crystallographic tools for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinements of X-ray and/or neutron data. Disponível em: <www.ill.eu/sites/fullprof/>. Acesso em: 27 de jun. 2012.

GAO, X. et al. Effect of B and Cr on mechanical properties and magnetostriction of iron-gallium alloy. **Materials Transactions**, v. 50, n. 8, p. 1959-1963, Aug. 2009.

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

GÖDECKE, T.; KÖSTER, W. Constitution of system Fe-Ga between 10 and 50 at. percent Ga and its dependence on heat-treatment: supercooling diagram and diagrams for processes occurring during annealing of furnace cooled or quenched alloys. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 68, pt. 3, n. 12, p. 758-764, 1977.

GONG, Y.; JIANG, C.; XU, H. Effects of boron addition on phase structure and magnetostriction of Fe-Ga alloys. **Acta Metallurgica Sinica**, v. 42, n. 8, p. 830-834, Aug. 2006.

GOOGLE. Disponível em: <www.google.com.br>. Acesso em: 10 nov. 2011.

GREENOUGH, R. D.; SCHULZE, M. P. Magnetostriction: materials and applications. In: Westbrook, J. H.; Fleischer; R. L. **Intermetallic compounds: principles and practice**. New York: John Wiley and Sons, 1995, p. 389-405.

GRÖSSINGER, R.; TURTELLI, R. S.; MEHMOOD, N. Magnetostriction of Fe-X (X = Al, Ga, Si, Ge) intermetallic alloys. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 44, n. 11, Nov. 2008.

_____. Giant magnetostriction in rapidly quenched Fe-Ga? **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 2457-2465, Apr. 2008.

GURUSWAMY, S. et al. Ordering and magnetostriction in Fe alloy single crystals. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 57, p. 43-64, July 2011.

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, June 1960.

_____. Single crystal anisotropy and magnetostriction constants of several ferromagnetic materials including alloys of NiFe, SiFe, AlFe, CoNi, and CoFe. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 6, June 1959.

_____. Magnetostriction of aluminum-iron single crystals in the region of 6 to 30 atomic percent aluminum. **Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 6, June 1957.

HUANG, M. et al. Effect of interstitial additions on magnetostriction in Fe-Ga alloys. **Journal of Applied Physics**, Tampa-FL, v. 103, n. 07B314, p. 1-3, Apr. 2008. Supplement. 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Tampa-FL, 2007.

_____. Effect of carbon addition on the single crystalline magnetostriction of Fe-X (X=Al and Ga) alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 053520, p. 1-6, Mar. 2010.

HUANG, M. et al. Effect of carbon addition on the single crystalline magnetostriction of Fe-X (X=Al and Ga) alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 053520, p. 1-6, Mar. 2010.

IKEDA, O. et al. Phase equilibria and stability of ordered b.c.c. phases in the Fe-rich portion of the Fe-Ga system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, p. 198-205, May 2002.

IMAGEJ. Image processing and analysis in Java. Disponível em: <<http://rsbweb.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 27 de jun. 2012.

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

JOHN, S. et al. Comparison of piezoelectric, magnetostrictive, and electrostrictive hybrid hydraulic actuators. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 18, p. 1035-1048, Oct. 2007.

JONES, H. Splat cooling and metastable phases. **Rep. Prog. Physics**, v. 36, n. , p. 1425-1497, 1973.

KAWAMIYA, N.; ADACHI, K.; NAKAMURA, Y. Magnetic properties and mössbauer investigations of Fe-Ga alloys. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 33, n. 5, Nov. 1972.

KELLOGG, R. A. **Development and modeling of iron-gallium alloys**. 2003. 158 f. Ph.D. Dissertation – Iowa State University, Ames, 2003.

_____. Texture and grain morphology dependencies of saturation magnetostriction in rolled polycrystalline Fe₈₃Ga₁₇. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, May 2003.

KHACHATURYAN, A. G.; VIEHLAND, D. Structurally heterogeneous model of extrinsic magnetostriction for Fe-Ga and similar magnetic alloys: decomposition and confined displacive transformation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, pt. 1, p. 2308-2316, July 2007.

_____. Structurally heterogeneous model of extrinsic magnetostriction for Fe-Ga and similar magnetic alloys: giant magnetostriction and elastic softening. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, pt. 2, p. 2317-2328, Aug. 2007.

KÖSTER, W.; GÖDECKE, T. Constitution of system Fe-Ga between 10 and 50 at. percent Ga and its dependence on heat-treatment: diagram of body-centered phases. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 68, pt. 1, n. 9, p. 582-589, 1977.

_____. Constitution of system Fe-Ga between 10 and 50 at. percent Ga and its dependence on heat-treatment: equilibrium diagram. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 68, pt. 2, n. 10, p. 661-666, 1977.

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.

KRIEGISCH, M. et al. Field-induced magnetic transition in cobalt-ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 07E308, p. 1-4, Feb. 2012.

KUBOTA, T.; INOUE, A. Magnetostriction of Fe-Ga-B alloys in amorphous and crystallized states. **Materials Transactions**, v. 45, n. 2, p. 199-203, Feb. 2004.

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

LEE, E. W. Magnetostriction and magnetomechanical effects. **Reports on Prog. in Physics**, v. 18, n. 184, p. 184-229, 1955.

LI, J. H. et al. Ductility, texture and large magnetostriction of Fe-Ga-based sheets. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 2, p. 246-249, July 2010.

_____. Ductility enhancement and magnetostriction of polycrystalline Fe-Ga based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n.1-2, p. 203-206, Sept. 2009.

_____. Deformation behavior of polycrystalline Fe-Ga-B alloy at elevated temperature. **Materials Science Forum**, v. 687, p. 467-473, June 2011.

_____. Recrystallization behavior and magnetostriction under pre-compressive stress of Fe-Ga-B sheets. **Intermetallics**, v. 26, p. 66-71, Apr. 2012.

LIU, Z. H. et al. Large magnetostriction in $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($15 \leq x \leq 30$) melt-spun ribbons. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 10, p. 1751-1753, Sept. 2004.

LOGRASSO, T. A. et al. Structural transformation in quenched Fe-Ga alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 350, n. 1-2, p. 95-101, Feb. 2003.

LOGRASSO, T. A.; SUMMERS, E. M. Detection and quantification of D0_3 chemical order in Fe-Ga alloys using high resolution X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering A**, v. 416, p. 240-245, Oct. 2006.

LOU, J. et al. Soft magnetism, magnetostriction, and microwave properties of FeGaB thin films. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 182504, p. 1-3, Oct. 2007.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**: apostila. Florianópolis: LabMat-UFSC, 2004?. 97 p.

MASSALSKI, T. B. (Ed.), H. **Binary alloy phase diagrams**. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1996. v. 2.

MATHWORKS, The. MATLAB: The language of technical computing. Disponível em: <www.mathworks.com/products/matlab/>. Acesso em: 27 de jun. 2012.

MCKAMEY, C. G. et al. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. **Journal of Materials Research**, v. 6, n. 8, p. 1779-1805, Aug. 1991.

MEHMOOD, N. et al. Magnetostriction of rapidly quenched Fe-X (X = Al, Ga) ribbons as function of the quenching rate. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 45, n. 10, p. 4128-4131, Oct. 2009.

_____. Magnetostriction of polycrystalline Fe_{100-x}Al_x (x = 15, 19, 25). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 1609-1612, June 2010. Supplement. 4th Joint European Magnetic Symposia, Dublin, Ireland, 2008.

MUDIVARTHI, C. et al. Origin of magnetostriction in Fe-Ga. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 09A957, p. 1-3, May 2010. Supplement. 11th Joint MMM-Intermag Conference, Washington-DC, 2010.

MUNGSANTISUK, P.; CORSON, R. P.; GURUSWAMY, S. Influence of Be and Al on the magnetostrictive behavior of FeGa alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 123907, Dec. 2005.

_____. Rare-earth magnetostrictive Fe-Ga-X alloys for actuators and sensors. In: SYMPOSIUM ON ADVANCED MATERIALS FOR ENERGY CONVERSION, 2., 2004, Charlotte, NC. **Advanced Materials for Energy Conversion II...** Charlotte: Minerals, Metals and Materials Society, 2004. p. 275-282.

NA, S.; FLATAU, A. B. Deformation behavior and magnetostriction of polycrystalline Fe-Ga-X (X=B, C, Mn, Mo, Nb, NbC) alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 07D304, p. 1-3, Apr. 2008. Supplement. 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Tampa-FL, 2008.

NISHINO, Y. et al. Stability of the D0₃ phase in (Fe_{1-x}M_x)₃Ga (M – 3d transition-metals). **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 25, n. 10, p. 2291-2296, 1991.

NYCE, D. S. **Linear position sensors: theory and application**. Hoboken: John Wiley and Sons, 2004, 170 p.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997. 349p.

PADUANI, C.; BORMIO-NUNES, C. Density functional theory study of Fe₃Ga. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 033705, p. 1-5, Feb. 2011.

PALM, M.; INDEN, G. Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system. **Intermetallics**, v. 3, n. 95, p. 443-454, Dec. 1995.

PETCULESCU, G. et al. Magnetic field dependence of galfenol elastic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 10M315, p. 1-4, May 2005.

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

RESTORFF, J. B. et al. Magnetostriction of ternary Fe-Ga-X alloys (X=Ni, Mo, Sn, Al). **Journal of Applied Physics**, v. 91, n.10, p. 8225-8227, May 2002. Supplement. 46th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Seattle, Washington, 2001.

RIETVELD, M. H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 65, p. 65-71, 1969.

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

RUFFONI, M. P. et al. Direct measurement of intrinsic atomic scale magnetostriction. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 147202, p. 1-4, Oct. 2008.

SGTE, The General Alloy Solutions Database v4.9f. Database developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). In: Thermocalc Software AB, Stockholm, Sweden, v. 1992.

SHACKELFORD, J. F.; ALEXANDER, W. (Ed.). **CRC materials science and engineering handbook**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 1928 p.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânico de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 286 p.

SRISUKHUMBOWORNCHAI, N.; GURUSWAMY, S. Large magnetostriction in directionally solidified FeGa and FeGaAl alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n.11, p. 5680-5688, Dec. 2001.

_____. Influence of ordering on the magnetostriction of Fe-27.5 at.% Ga alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 9, p.5371-5379, Nov. 2002.

SUMMERS, E. M.; LOGRASSO, T. A.; WUN-FOGLE, M. Magnetostriction of binary and ternary Fe-Ga alloys. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 23, p. 9582-9594, Dec. 2007.

SUNDMAN, B.; JANSSON, B.; ANDERSON, J. O. **CALPHAD**, v. 9, p. 153-90, 1985.

TURTELLI, R. S. et al. Effect of rapid solidification on magnetostriction and microstructure in melt-spun Fe-Al ribbons. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 46, n. 2, Feb. 2010.

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

WIKIPEDIA. **The Free Encyclopedia**. Energy Harvesting. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Energy_harvesting>. Acesso em: 10 nov. 2011.

WU, R. Q.; YANG, Z. X.; HONG, J. S. First-principles determination of magnetic properties. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 15, n. PII S0953-8984(03)55332-2, Feb. 2003. Supplement. 281 st Wilhelm and Else Heraeus Seminar. Berlin, June 2002.

WUTTIG, M.; DAI, L.; CULLEN, J. Elasticity and magnetoelasticity of Fe-Ga solid solutions. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 7, p. 1135-1137, Feb. 2002.

XING, Q. et al. Structural investigations of Fe-Ga alloys: phase relations and magnetostrictive behavior. **Acta Materialia**, v. 56, p. 4536-4546, June 2008.

ZHANG, Y.; WU, R. Mechanism of large magnetostriction of galfenol. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 47, n. 10, Oct. 2011.

APÊNDICE A – Funções do Programa AqMS

- Registro dos dados em arquivo “*.dat” e leitura do arquivo em um editor;
- Registro do nome e características da amostra e informações da medida no cabeçalho do arquivo de dados após o preenchimento da caixa de diálogo do início da medida;
- Função de salvamento de gráficos individuais ou de todos os gráficos da tela principal;
- Função de visualização da impressão dos gráficos da tela principal;
- Função de impressão dos gráficos da tela principal;
- Funções de plotagem das grandezas em função do tempo e entre si próprias;
- Função de personalização dos gráficos da tela principal (mudança de símbolo, cor, etc.);
- Função de ajuste do endereço de comunicação do instrumento, do padrão da interface (GPIB ou VISA) e do adaptador (National Instruments ou Agilent);
- Função de chamada do módulo de cálculo da magnetostricção (CalcMS), da pasta padrão de salvamento dos arquivos, do Origin e do Windows Explorer;
- Função “assistir” para o acompanhamento da estabilização da capacitância e temperatura em função do tempo sem o registro dos dados;
- Função de pausa da medida ou acompanhamento;
- Exibição do tempo, campo magnético, magnetostricção e temperatura durante a medida;
- Indicação do “status” de aquisição de dados pelo programa;
- Indicação da amostra, sua condição de processamento e comprimento inicial na tela principal;
- Indicação do local de salvamento do arquivo de dados no disco rígido;
- Controle do intervalo de aquisição de dados dos instrumentos pelo computador;
- Controle do nível de filtragem dos dados pela ponte de capacitância;
- Controle da intensidade, tempo de permanência e da taxa de variação do campo magnético.

APÊNDICE B – Funções do Programa CalcMS

As funções implementadas no programa CalcMS são detalhadas a seguir:

- Função de leitura do arquivo de dados “*.dat” no programa;
- Função de abertura do arquivo de dados “*.dat” no editor;
- Função de abertura do arquivo de dados “.dat” no Origin;
- Função de abertura de texto “.txt” no editor;
- Função de encerramento da leitura de dados pelo programa;
- Função de visualização da impressão do gráfico da tela principal;
- Função de impressão do gráfico da tela principal;
- Funções de plotagem das grandezas em função do tempo e entre si próprias;
- Funções de plotagem da magnetostrição longitudinal e transversal no mesmo gráfico;
- Função de personalização do gráfico da tela principal (mudança de símbolo, cor, etc.);
- Função de correção de deriva da capacitância (“drift”);
- Função de subtração de valor de capacitância;
- Função de busca dos índices correspondentes início e fim da aplicação de campo;
- Ajuste do método e precisão da busca dos índices;
- Função de cálculo da magnetostrição;
- Seleção da faixa de dados para o cálculo da magnetostrição;
- Função de análise estatística básica dos dados (média, desvio padrão, valor inicial, final, máximo, etc.);
- Função de interpolação linear dos dados;
- Função de inversão de sinal dos dados de campo magnético e magnetostrição;
- Função de extração (fatiamento) de faixa de dados;
- Função de interpolação de valor individual de magnetostrição;
- Função de chamada do módulo de cálculo da magnetostrição (CalcMS), da pasta padrão de salvamento dos arquivos, do Origin e do Windows Explorer.