

ESTUDOS MICROESTRUTURAIS EM MATERIAIS MAGNÉTICOS PERMANENTES DE Pr-Fe-B-Cu PRODUZIDOS POR FORJAMENTO UNIAXIAL À QUENTE.

Paulo V. P. Marcondes e Aloisio N. Klein
Laboratório de Materiais (LABMAT) - EMC/UFSC
Rubens N. de Faria Jr.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Paul Bowen e Ivor R. Harris
The University of Birmingham - Birmingham - U. K.

RESUMO

Imagens eletrônicas por elétrons retroespalhados em MEV e análises em espectômetro de energia dispersiva, (EDS), indicaram a presença da fase Pr_2Fe_{17} ($Fe/Pr \approx 8.2$) após o processo de forjamento uniaxial à quente e tratamentos térmicos. A presença da fase Pr_2Fe_{17} foi confirmada por análises termomagnéticas e observou-se também que ela tende a desaparecer após o segundo tratamento térmico em 500°C . Em adição a fase 2:17 uma fase de composição $Pr_{34}Fe_{62}Cu_4$ foi observada nas análises por MEV e EDS após o tratamento térmico em baixa temperatura.

INTRODUÇÃO

Os materiais magnéticos permanentes forjados uniaxialmente à quente a partir de liga fundida, na composição $Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$, exibiram altas coercividade após um posterior tratamento térmico em dois estágio [1]. Esse posterior tratamento térmico consiste, basicamente, em um tratamento térmico em 1000°C por 5 horas com resfriamento rápido para a temperatura ambiente e outro subsequente em 500°C por 3 horas com novo resfriamento rápido para a temperatura ambiente. No presente trabalho efetuou-se, ainda, uma comparação com os materiais magnéticos permanentes de mesma composição produzidos pelo processo de Decrepitação em Hidrogênio HD [2].

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As observações microestruturais e de microanálises foram efetuadas utilizando-se de um microscópio ótico, um microscópio eletrônico (JEOL 840A) equipado EDS, e um microscópio eletrônico de alta resolução, um S4000. As análises termomagnéticas foram efetuadas em uma "Sucksmith Balance" utilizando, para os estudos em baixa temperatura, nitrogênio líquido como meio refrigerante. As análises térmicas diferenciais empregadas neste trabalho foram efetuadas em um Linseis LDT2. Uma temperatura de 750°C , uma redução de altura de 90% e uma taxa de deformação de $8.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ foram empregadas no presente trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fig. 1 mostra o segundo quadrante das curvas de desmagnetização de um material magnético permanente forjado uniaxialmente à quente antes e após os tratamentos térmicos padronizados. No estado forjado (curva 1) propriedades magnéticas relativamente boas foram

obtidas. Já após o tratamento térmico em 1000°C (curva 2) e resfriamento rápido para a temperatura ambiente uma melhoria muito pequena nas propriedades foi observada. Entretanto, quando efetuou-se um segundo tratamento térmico em 500°C (curva 3), obteve-se um acréscimo significativo no H_{ci} . Além disto observou-se também pequenas variações para a remanência.

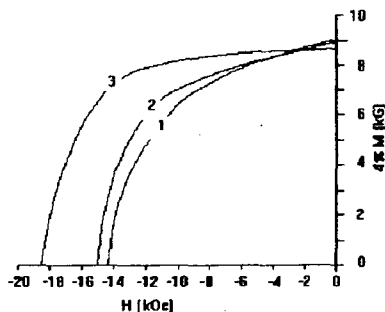


Figura 1 - Curvas de desmagnetização para um material magnético permanente forjado: (1) no estado forjado, (2) após o tratamento térmico em $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ e (3) após o tratamento térmico em $1000^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Estas observações estão consistentes com um trabalho anterior [3], o qual havia mostrado que a maior parte do ferro livre, que existe na liga fundida e é prejudicial às propriedades magnéticas, é removido durante o processo de forjamento uniaxial à quente em 900°C . Assim, não observou-se um significativo aumento no H_{ci} após o tratamento térmico em alta temperatura dos materiais forjados em 900°C . Devido ao fato de que neste trabalho utilizou-se de um forjamento uniaxial à quente em mais baixa temperatura, esperava-se que uma maior quantidade de ferro livre estivesse presente nas amostras após o

forjamento. Porém isto não ocorreu, e o que se obteve foi apenas um pequeno aumento do H_{ci} após o tratamento em alta temperatura (assumindo que este tratamento elimina o ferro livre através de uma reação peritética entre o ferro livre e a fase líquida rica em praseodímio). Já melhoria do H_{ci} obtida com o tratamento térmico em baixa temperatura, 500°C, foi atribuído [3] à mudança no contorno de grão

causada por esse tratamento. A microestrutura do material forjado uniaxialmente à quente é mostrada na fig.2 (a), e a microestrutura desse mesmo material após um tratamento térmico em 1000°C por 5 horas, e então, um subsequente tratamento em 500°C por 3 horas está mostrada nas figs.2 (b) e (c), curvas de desmagnetização 1 e 3 da fig.1.

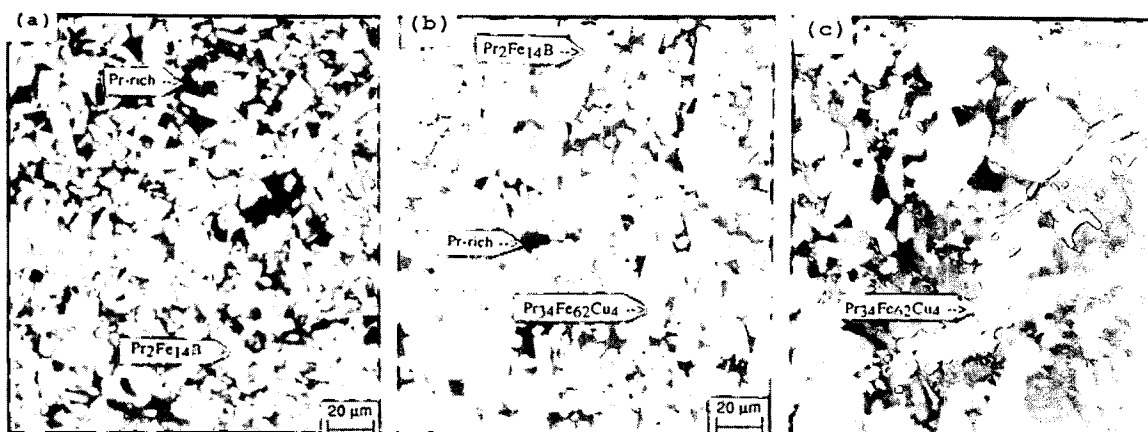


Figura 2 - Micrografias óticas mostrando a microestrutura de um material magnético permanente: (a) no estado forjado, (b) após o tratamento térmico em 1000°C/5 h + 500°C/3 h e (c) idem a anterior porém com o auxílio de luz polarizada.

No estado forjado o material consiste de uma fase matriz ($Pr_2Fe_{14}B$) e regiões ricas em praseodímio, fig.2 (a). Como já discutido anteriormente, após o tratamento térmico em 1000°C, o material apresentou, basicamente, a mesma microestrutura e uma comparação entre as duas curvas de desmagnetização, mostrada na fig.1, também demonstra que não há uma modificação significativa nas propriedades magnéticas com este tratamento térmico. Por outro lado, com o tratamento térmico em 500°C por 3 horas, houve uma mudança significativa na microestrutura destes materiais magnéticos permanentes, figs.2 (b) e (c), as quais são consistentes com as mudanças na coercividade intrínseca que aumentou substancialmente (curva 1 e 3 da fig.1). Por análises em MEV e EDS, observou-se uma fase de composição $Pr_{34}Fe_{62}Cu_4$ junto a fase eutética em contorno de grão. Isto poderia indicar que o recobrimento da fase matriz com uma fase não-magnética rica em praseodímio e a fase $Pr_{34}Fe_{62}Cu_4$ (a qual é anti-ferromagnética) é melhorado após este tratamento térmico em baixa temperatura. A fig.2 (c) ainda mostra a boa molhabilidade da fase $Pr_{34}Fe_{62}Cu_4$ com os grãos da matriz o que certamente está auxiliando no isolamento efetivo, promovido pela fase rica em praseodímio, para o aumento da coercividade intrínseca do material. Estes fatos em conjunto deveriam melhorar o H_{ci} , desde que, como descrito anteriormente um melhor isolamento dos grãos de $Pr_2Fe_{14}B$ deveria ser obtido com esse tratamento térmico em 500°C. Porém, em vista do aumento similar obtido para o H_{ci} em um material magnético permanente ($Pr_{17}Fe_{79}B_4$), livre de cobre e processado via sinterização (método HD), após o tratamento térmico em 1000°C e resfriamento lento

esse melhor isolamento dos grãos talvez não seja a única explicação para o aumento da coercividade com esse tratamento térmico em mais baixa temperatura. Desta forma a maior influência para a mudança do H_{ci} dos materiais forjados à quente poderia estar sendo originada pela redução e isolamento da fase Pr_2Fe_{17} que talvez estivesse ocorrendo nesses materiais forjados, visto que, esta fase mostrou-se crítica nos materiais magnéticos produzidos por sinterização. Em vista deste fato, válido para os materiais sinterizados, e visando confirmar se nos materiais magnéticos forjados uniaxialmente à quente a fase Pr_2Fe_{17} se encontra presente efetuou-se a análise da microestrutura de uma amostra após um tratamento térmico em 1000°C, figs.3 (a) e (b).

A amostra foi atacada em nital, visto que o contraste entre as fases e contornos de grão foram mais pronunciados nesta condição e também devido ao fato que a fase 2 : 17 é somente visível, em microscopia ótica, na condição de ataque relativamente forte.

Neste estado os materiais forjados uniaxialmente à quente mostraram uma fase mais clara que posteriormente foi identificada, por análise em EDS, como a fase Pr_2Fe_{17} , a qual apresenta-se na microestrutura dentro dos grãos da fase matriz, fig.3 (a). Essa fase não foi observada quando o material foi somente polido, figs.2 (a), (b) e (c), e esta nova fase também mostrou-se presente no estado forjado (as análises químicas serão discutidas posteriormente). A micrografia 3 (b) mostra o material com uma maior magnificação, onde percebe-se a fase 2 : 17 combinada com a fase matriz ($Pr_2Fe_{14}B$).

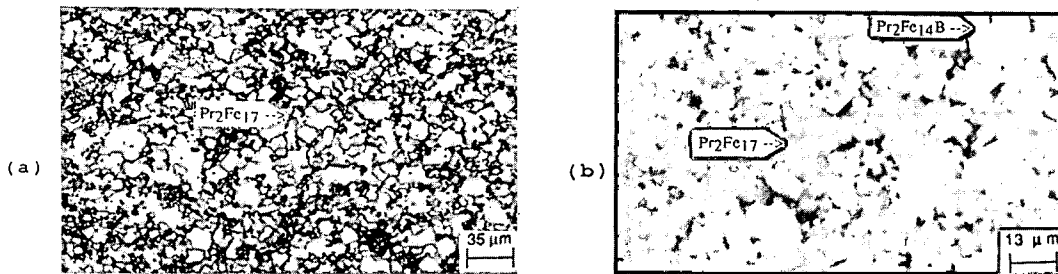


Figura 3 - Microestrutura de um material magnético permanente tratado termicamente em 1000°C/5h. Nital 5%/10seg.

A fig. 4 mostra uma imagem eletrônica por elétrons retroespalhados do material magnético permanente forjado uniaxialmente à quente após o tratamento térmico em 500°C.



Figura 4 - Micrografia eletrônica por elétrons retroespalhados (MEV) mostrando a microestrutura de um material magnético permanente forjado e tratado termicamente em 1000°C/5 horas + 500°C/3 horas.

Esta microestrutura mostra a presença de uma fase escura ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$), a qual corresponde a mesma fase clara, em microscopia ótica, acima referida. Entretanto, a ocorrência dessa fase é menos pronunciada do que no estado forjado e tratado em 1000°C e após o tratamento térmico em 500°C aparece na forma de grãos isolados cercados por uma fase branca (rica em praseodímio) e uma fase cinza ($\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$). Isto poderia indicar uma outra razão para o aumento da coercividade intrínseca, após o segundo tratamento térmico em baixa temperatura, visto que essa fase é magneticamente mole (2:17) e parece reduzir seu percentual apresentando ainda um subsequente isolamento magnético com relação aos grãos da matriz (fase dura). As análises por EDS indicaram que a fase matriz exibe uma razão de Fe:Pr por volta de 7 e a fase escura uma razão de Fe:Pr de aproximadamente 8,2, indicando a fase do tipo 2:17.

Isto é consistente com o estudo anterior [4], o qual mostrou que, em materiais magnéticos permanentes sinterizados, na composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{8-x}\text{B}_x$, a fase magneticamente mole ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$) sempre ocorre quando x é inferior a 5. Outro fato importante a ser observado é que a fase magneticamente mole equivalente a que aparece nos materiais à base de Nd, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, pode também ser encontrada em materiais magnéticos permanentes sinterizados com composições similares [4] o que ratifica

as observações efetuadas no presente trabalho. Um outro trabalho [5], mostrou que o percentual desta fase foi reduzido com um tratamento térmico em alta temperatura. No presente caso a fase em questão está isolando-se e desaparecendo da matriz durante o tratamento térmico em baixa temperatura (500°C), como indicado pelas análises térmicas diferenciais (TMA) nas figs.5 (c) a (d); embora um pequeno percentual possa ainda ser observado, na fig. 3, por imagem eletrônica de elétrons retroespalhados.

A análise da curva termomagnética da liga fundida é apresentada na fig.5 (a), a qual indica um ponto de Curie para a fase matriz em aproximadamente 293°C.

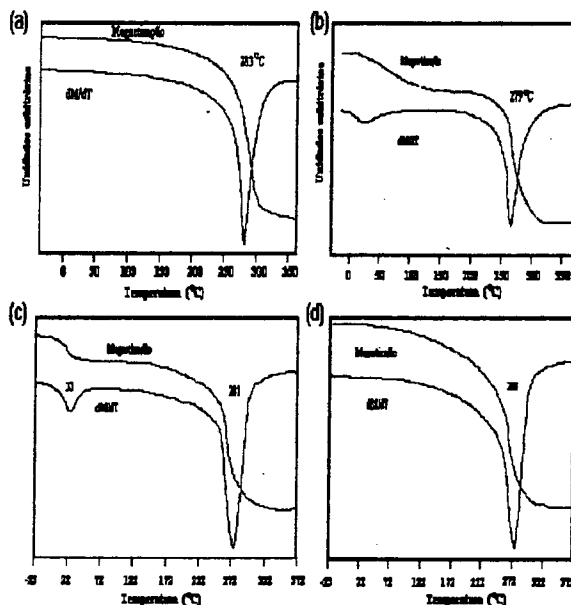


Figura 5 - A magnetização (não saturada) versus a temperatura para um material magnético permanente nas condições: (a) liga no estado fundido, (b) no estado forjado, (c) após o tratamento térmico em 1000°C por 5 horas e (d) após os tratamentos térmicos em 1000°C/5 h + 500°C/3 h.

Já para as curvas TMA do material após o processo de forjamento e tratamento térmico em 1000°C, figs.5 (b) e (c), observou-se uma mudança significativa nas mesmas. As curvas TMA após o processo de forjamento e

após o primeiro tratamento térmico mostraram que, em adição a fase matriz, $T_c = 279 \approx 281^\circ\text{C}$, houve evidências de uma fase com um ponto de Curie muito baixo, com uma T_c na faixa de 33 a 40°C . A fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ apresenta na literatura o ponto de Curie em uma faixa de temperaturas de 10 a 37°C [4] e esse novo vale presente nas curvas 5 (b) e (c) pode ser atribuído à presença da fase 2:17, fato este o qual é consistente com os resultados obtidos com as análises anteriores por MEV e EDS.

O pico mais elevado (aguçado), 2 : 17, que aparece após o tratamento térmico em alta temperatura, fig.5 (c) comparada com a fig.5 (b), pode ser indicativo do surgimento de uma faixa mais estreita de composições para esta fase após o tratamento térmico. A fig.5 (d) para a condição $1000^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}$ não apresentou indícios da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e não parece concordar com as observações do MEV, porém as observações microestruturais mostraram uma quantidade muito limitada da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ o que provavelmente não foi perceptível pela análise termomagnética. Já a fase matriz exibiu nesta condição, após os dois tratamentos térmicos, uma temperatura de Curie de 283°C . A temperatura de Curie da fase matriz após o tratamento térmico em 500°C , da amostra forjada uniaxialmente à quente, determinada por DTA (na curva de resfriamento) ficou em torno de 287°C (fig. 6) concordando bastante com o resultado obtido por intermédio da análise termomagnética, fig. 5 (d). Ainda, o erro experimental da análise por DTA foi de mesma magnitude ($\pm 7,0^\circ\text{C}$) que o determinado pela curva TMA ($\pm 5,0^\circ\text{C}$), fig. 5 (d).

Na presente figura um pico bastante pronunciado em torno de 447°C foi observado. Esse pico é reportado na literatura [4,7] por estar relacionado com a temperatura de fusão da fase eutética rica em praseodímio em contorno de grão. No presente trabalho, essa fase eutética foi estudada por apresentar características importantes quando uniformemente distribuída nos contornos de grão da liga fundida após o tratamento térmico de homogeneização e em materiais magnéticos permanentes forjados e tratados termicamente, fig.2 (c).

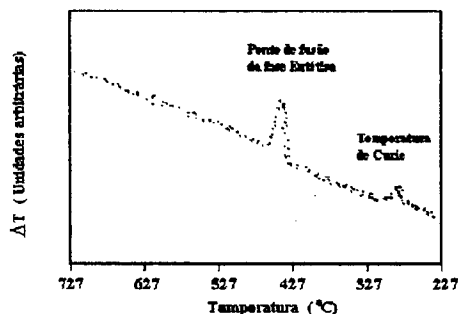


Figura 6 - Curva de DTA durante o resfriamento, após os tratamentos térmicos em $1000^\circ\text{C}/5$ horas + $500^\circ\text{C}/3$ horas, para um material magnético permanente forjado.

CONCLUSÕES

O aumento da coercividade dos materiais magnéticos permanentes forjados à quente a partir de liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, após um tratamento térmico em baixa temperatura (500°C) pode ser atribuído ao melhor isolamento magnético dos grãos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ promovido pela fase rica em praseodímio e fase $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ formada nesse tratamento. No estado forjado e após o tratamento térmico em 1000°C , a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ apresenta-se bastante conjunta com a fase matriz, enquanto que, após o tratamento térmico em 500°C essa fase passa a apresentar uma ocorrência muito pequena aparecendo como grãos individuais cercados pelas fases $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ e fase rica em praseodímio. Em resumo esses dois fatos somados, isolamento dos grãos da fase matriz e redução do percentual e isolamento da fase 2/17, explicam claramente o grande ganho na coercividade intrínseca obtido após o tratamento térmico em baixa temperatura.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos são devidos ao CNPq, RHAЕ, REP, SERC, EURAM e CEAM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARCONDES, P. V. P., FARIA, R. N., BOWEN, P., HARRIS, I. R., *IV Semin. s/ Mat. Elét. e Mag. da ABM*, p.253, 1994.
- [2] FARIA, R. N., ABELL, J. S., HARRIS, I. R., *Journal Alloys and Compounds*, n.185, p.81, 1992.
- [3] KWON, H. W., BOWEN, P., HARRIS, I. R., *Proc. of the 12th Int. Workshop on RE Mag. & their Appl.*, Canberra, July, p.705, 1992.
- [4] PAIK, C. R., NAKAMURA, H., OKADA, M., HOMMA, M., *Proc. of the 10th Int. Workshop on RE Mag. & their Appl.*, Japan, 16-19 May, p.631, 1989.
- [5] KIANVASH, A., HARRIS, I. R., *Journal Alloys and Compounds*, n.178, p.325, 1992.

SUMMARY

Backscattered electron image on the SEM and energy dispersive X-ray analysis (EDX) indicated the presence of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{Fe}/\text{Pr} \approx 8.2$) after the upset forging process and heat treatment at 1000°C . A $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ phase has been observed by SEM and EDX analysis after the anneal at 500°C . The increase in the coercivity on annealing has been attributed to the improved magnetic isolation of the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains and to the reduced amount and isolation of the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ phase after the heat treatment at 500°C .