

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TRANSFORMAÇÕES DE FASE E PROPRIEDADES DA LIGA FeCo-2%V

ANTONIO AUGUSTO COUTO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre em Tecnologia Nuclear".

Orientador: Dr. Paulo Irls Ferreira

São Paulo
1989

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TRANSFORMAÇÕES DE FASE E PROPRIEDADES
DA LIGA FeCo-2%V

ANTONIO AUGUSTO COUTO

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre
em Tecnologia Nuclear

Orientador:
Dr. Paulo Iris Ferreira



SÃO PAULO
1989

À Andréa e ao Gabriel

Agradecimentos

Ao Dr. Paulo Iris Ferreira pela eficiente orientação, que muito contribuiu na minha formação profissional.

À Superintendência e Diretoria de Materiais Nucleares do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade e facilidades de pesquisa.

Ao Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear, Dr. José Otávio Armani Paschoal pelo apoio.

À Coordenadoria para Projetos Especiais pela participação na fase inicial deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela Bolsa de mestrado concedida durante parte do trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, nas pessoas do MSc. Fernando J. G. Landgraf e do Físico Gilberto V. Concílio, pelas medidas magnéticas e proveitosas discussões.

Aos amigos MSc. Nelson Batista de Lima, MSc. Jesualdo Luis Rossi, MSc. Sonia M. Barcante da Veiga e MSc. M. da Conceição B. V. Soares pela colaboração e constantes incentivos.

Ao Físico Luis Gallego Martinez pelo apoio nas análises de Difração de Raios-X.

A todos os colegas e funcionários do IPEN-CNEN/SP que contribuíram para a realização deste trabalho e em especial ao Nildemar A. M. Ferreira, Waldemar A. Monteiro, Mariano Castagnet, Arnaldo H. P. de Andrade, Glauson A. F. Machado, Ricardo Mendes Leal Neto, Milton S. F. de Lima, Equiberto Galego e Marilene M. Serna.

ÍNDICE

RESUMO.....	1	
ABSTRACT.....	11	
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO		
I.1. Considerações Gerais e Histórico das Ligas Fe-Co.....	1	
I.2. Propriedades Ferromagnéticas dos Materiais.....	2	
I.3. Transição Ordem-Desordem em Ligas Metálicas.....	4	
I.4. Transformações de Fase na Liga FeCo-2%V.....	6	
I.5. Microestrutura e Propriedades da Liga FeCo-2%V.....	12	
I.6. Ligas FeCo-X e FeCo-V-X.....	17	
OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO.....	20	
CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS		
II.1. Material e Tratamentos Térmicos.....	21	
II.2. Ensaio de Tração e Microdureza.....	21	
II.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	23	
II.4. Determinação do Grau de Ordenação S.....	23	
II.5. Medidas Magnéticas.....	27	
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		30
III.1. Tratamentos Térmicos Isócronos.....	30	
III.2. Tratamentos Térmicos Isotérmicos.....	48	
III.2.1. Considerações Iniciais.....	48	
III.2.2. Análise Microestrutural.....	49	
III.2.3. Identificação do Precipitado.....	54	
III.2.4. Cinética de Precipitação da Fase γ_2	59	
III.2.5. Cinética da Transformação Ordem-Desordem.....	66	
III.2.6. Considerações Finais.....	71	
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....		75
REFERÊNCIAS.....	77	

TRANSFORMAÇÕES DE FASE E PROPRIEDADES DA LIGA FeCo-2%V

ANTONIO AUGUSTO COUTO

RESUMO

Amostras da liga FeCo-2%V, na condição encruada, foram submetidas a tratamentos térmicos isócronos em temperaturas pertencentes a faixa 300-1123 K. Os resultados mecânicos evidenciaram um endurecimento mecânico até temperaturas ao redor de 823 K devido à intensa precipitação da fase γ_2 , e um amolecimento mecânico em temperaturas superiores, em decorrência da recuperação e da recristalização. O endurecimento mecânico foi acompanhado por um endurecimento magnético. A liga FeCo-2%V ordena-se em temperaturas abaixo de aproximadamente 983 K, com estrutura cristalina do tipo B2. Foram analisadas mais criteriosamente a precipitação da fase γ_2 e a ordenação de amostras da liga FeCo-2%V encruadas, tratadas isotermicamente nas temperaturas de 723, 773, 823 e 873 K. A precipitação da fase γ_2 ocorre em tempos extremamente curtos em decorrência do alto grau de encruamento do material. A estrutura do precipitado é ordenada do tipo $L1_2$. A reação de ordenação é retardada devido ao elevado grau de encruamento das amostras e induz a uma recristalização em temperaturas onde, normalmente, esta ocorreria em tempos bem maiores (recristalização induzida por ordem). Os valores de energia de ativação obtidos para os processos de precipitação e ordenação foram 75 ± 10 KJ/Mol e 80 ± 12 KJ/Mol, respectivamente.

PHASE TRANSFORMATIONS AND PROPERTIES OF FeCo-2%V ALLOY

ANTONIO AUGUSTO COUTO

ABSTRACT

Cold worked specimens of FeCo-2%V alloy were submitted to isochronal heat treatments in temperature belonging to the 300-1123 K interval. Heat treated samples were subsequently used to obtain microhardness measurements as well as the stress-strain and magnetic hysteresis curves. Transmission electron microscopy and X-ray diffraction were used to follow the microstructural changes occurring during annealing. The mechanical tests results show that after heat treatments around 823 K, the cold worked alloy hardens due to an intense precipitation of γ_2 phase. At higher temperatures, the occurrence of recovery and recrystallization leads to rapid softening of the alloy. Mechanical hardening is directly followed by magnetic hardening. The kinetics of ordering and γ_2 precipitation transformations on cold worked samples were investigated using isothermal heat treatments at the temperatures 723, 773, 823 e 873 K. The γ_2 phase exhibits an ordered $L1_2$ structure; the precipitation of γ_2 occurs mainly on free dislocations and subboundaries, and is drastically accelerated by cold work. The ordering reactions is slowed down by the presence of a high degree of cold work and develops partially by a mechanism leading also to recrystallization (ordering induced recrystallization). The activation energies determined for the precipitation and the order-disorder transformation are 75 ± 10 KJ/Mol and 80 ± 12 KJ/Mol, respectively.

I. INTRODUÇÃO

I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS E HISTÓRICO DE LIGAS FeCo

As ligas Ferro-Cobalto constituem uma família de materiais magnéticos cujas propriedades podem variar de magneticamente mole a magneticamente duro pela mudança de composição e/ou por tratamentos termo-mecânicos adequados. A liga Fe-49%Co-2%V é um material com excelentes propriedades magnéticas moles usado, em geral, na engenharia de comunicações (diafragma de receptores, amplificadores magnéticos) e em aplicações de potência (transformadores, motores, geradores). O desenvolvimento de motores e geradores avançados para aplicações aeronáuticas e aeroespaciais vêm exigindo a utilização de materiais magnéticos que reúnam propriedades magnéticas moles otimizadas com resistência mecânica elevada. Nas aplicações citadas, as tensões provocadas pela força centrífuga, em virtude da elevada velocidade de rotação, não podem exceder o limite de escoamento do material. Portanto, deve-se compromissar as propriedades mecânicas e magnéticas de modo a adequá-las às condições de operação do sistema.

Historicamente, o interesse nas investigações de ligas do sistema Fe-Co, praticamente, foi despertado por Preuss [1] e Weiss [2], em 1912, que registraram a mais alta saturação magnética entre todos os materiais ferromagnéticos (Fe-35%Co). Em 1929, Elmen [3] patenteou a liga FeCo com composição equiatômica, denominada Permendur. Entretanto, grandes dificuldades se apresentaram na fabricação de chapas finas da liga FeCo, associadas à sua elevada fragilidade. Vários autores têm associado este fato à ocorrência de ordenação atômica nesta liga em temperaturas abaixo de aproximadamente 730°C. White e Wahl [4] contornaram este problema adicionando 2% de Vanádio à liga FeCo equiatômica, em 1932, com excelentes resultados. Esta liga foi denominada 2V-Permendur ou Supermendur, que tem a mesma composição da liga 2V-Permendur, mas com baixo teor de impurezas presentes na liga.

Presentemente, a liga FeCo-2%V (Supermendur) é

elaborada, em geral, a partir de Ferro e Cobalto eletrolíticos e Ferro-Vanádio, com uso de dupla fusão sob vácuo. Os lingotes são, geralmente, conformados a quente. Na obtenção de chapas finas é necessária uma têmpera em salmoura gelada ($\approx 0^{\circ}\text{C}$) a fim de se evitar a fragilização da liga. O tratamento térmico comercial da liga é baseado num recozimento do material laminado a frio, realizado numa temperatura entre 695 e 750°C , seguido por um resfriamento lento até a temperatura ambiente.

A seguir, serão apresentados alguns conceitos envolvidos neste trabalho, bem como uma breve revisão das investigações feitas no sistema Fe-Co-V, visando um melhor entendimento da evolução das pesquisas nestas ligas.

I.2. PROPRIEDADES FERROMAGNÉTICAS DOS MATERIAIS

A cada um dos átomos de um material ferromagnético está associado um momento magnético de valor definido e orientação variável. Os momentos magnéticos de átomos consecutivos tendem a se emparelhar, formando pequenas regiões com imantação espontânea numa orientação determinada, denominadas domínios magnéticos ou domínios de Weiss. A transição na orientação entre dois domínios magnéticos vizinhos ocorre através de uma região denominada parede de Bloch.

Na ausência de campo magnético externo (no estado desmagnetizado) a imantação total de um material ferromagnético é nula, ou seja, há uma compensação das imantações dos diversos domínios magnéticos. Quando o material é submetido a um campo magnético externo crescente, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo, provocando o deslocamento das paredes de Bloch de modo que os domínios favoravelmente orientados crescem em volume às custas dos outros, até atingir um valor de saturação. Na figura 1 é mostrada esquematicamente a evolução da imantação de um material ferromagnético sob a ação de um campo externo, H.

Uma curva típica de primeira imantação, indicando os mecanismos que predominam em cada região, é representada na figura 2. A abcissa dessa curva é representada pelo campo magnético, H, e a ordenada pela indução magnética (imantação), B. A medida que o campo aplicado cresce, a indução segue a

curva cheia da figura 2. A máxima indução atingida é denominada indução de saturação magnética ou imantação de saturação, B_s . A tangente à curva em cada ponto representa a permeabilidade magnética, μ , tendo como valores tecnologicamente importantes o inicial e o máximo. Quando o campo é invertido, após a saturação magnética, obtem-se uma curva de histerese, como a tracejada na figura 2.

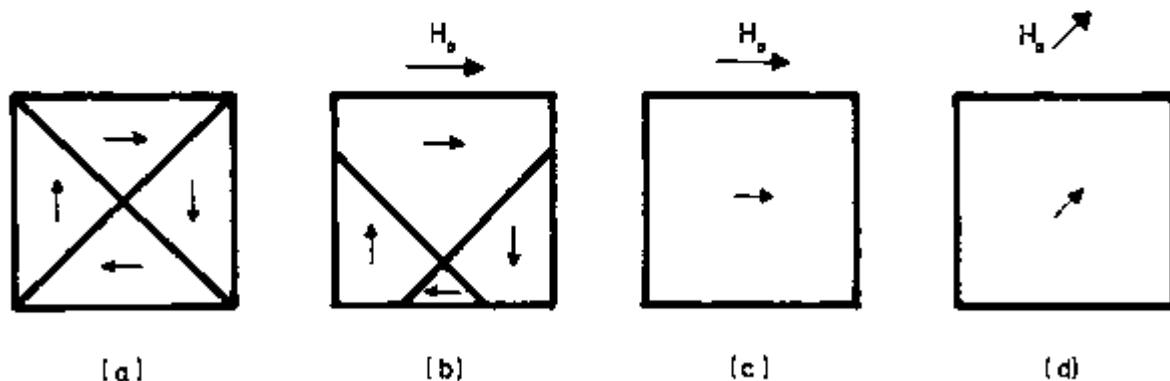


Figura 1: Representação esquemática da evolução da imantação de um material ferromagnético.

- (a) Estado desimantado.
- (b) Imantação por deslocamento das paredes de Bloch.
- (c) Imantação à saturação segundo uma direção de fácil magnetização.
- (d) Imantação à saturação segundo uma direção de difícil magnetização.

Com a inversão do campo aplicado ao material, a indução magnética, para intensidade de campo nula, apresenta um valor residual, denominado indução remanente ou remanência, B_r . O valor da intensidade de campo magnético contrário necessário para anular a indução magnética é denominado coercitividade ou força coercitiva, H_c . Um material é caracterizado como magneticamente mole ou magneticamente duro em função da sua facilidade ou dificuldade em se magnetizar na presença de um campo magnético, respectivamente. Portanto, um material magneticamente mole caracteriza-se por uma elevada permeabilidade magnética, por uma baixa coercitividade e pequena perda magnética, que é representada pela área interna da curva de histerese, enquanto que o material magneticamente duro é caracterizado por uma baixa permeabilidade, por uma

alta coercitividade e elevada área interna da curva de histerese.

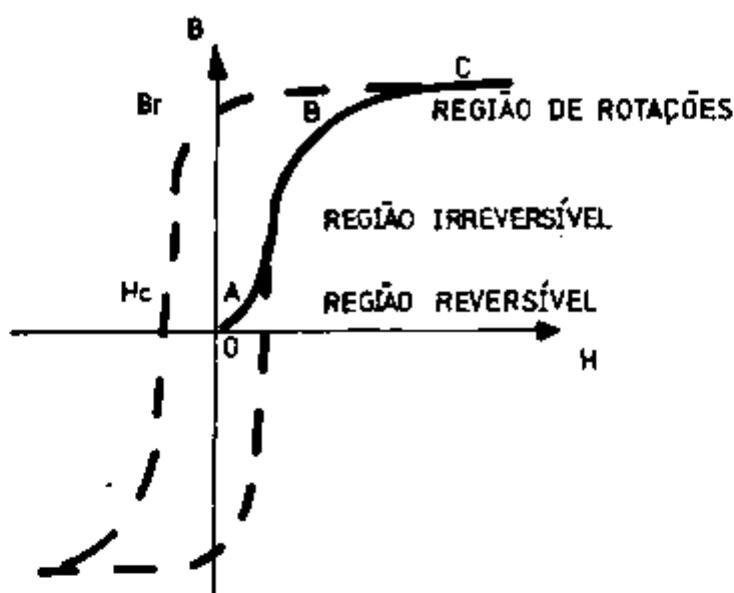


Figura 2: Curva de imantação típica de uma amostra ferromagnética inicialmente desmagnetizada.

1.3. TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM EM LIGAS METÁLICAS

O processo de ordenação de uma liga metálica é caracterizado por um rearranjo dos átomos da liga no estado sólido, de tal forma que estes ocupem posições específicas no reticulado cristalino, formando um superreticulado. Numa liga binária, como a liga FeCo com composição equiatômica, o estado desordenado se caracteriza por uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), onde os átomos de Ferro e de Cobalto ocupam, ao acaso, os vértices e o centro da célula unitária. No estado ordenado, os vértices das células unitárias serão ocupados por átomos de Ferro e os centros por átomos de Cobalto e vice-versa. Esta estrutura cristalina ordenada, presente na liga FeCo com composição equiatômica, é denominada B2 (designação *Strukturbereich*).

Na formação de um superreticulado perfeito, o arranjo ordenado de átomos deve ser mais favorecido energeticamente do que na distribuição ao acaso. Portanto, é necessário que a atração entre átomos diferentes (Fe/Co) seja

maior do que a atração entre átomos iguais (Fe/Fe ou Co/Co). Para altas temperaturas o arranjo desordenado de átomos torna-se mais estável do que o ordenado. Portanto, existe uma temperatura de transição para a qual o superreticulado passa a ser instável, denominada de temperatura crítica de transição ordem-desordem. A cada temperatura corresponde um estado de ordem, sendo os casos extremos o perfeitamente ordenado para baixas temperaturas e o desordenado para temperaturas acima da temperatura crítica.

A fim de especificar o grau de ordem de um arranjo de átomos num reticulado cristalino, em qualquer estado mencionado acima, são utilizados parâmetros de ordem. Estes parâmetros, de uma maneira convencional, são denominados como parâmetro de ordem a longa distância, S , e parâmetro de ordem a curta distância, σ . O parâmetro de ordem a curta distância, σ , está relacionado com a configuração dos átomos vizinhos mais próximos. A ordem a curta distância mede a extensão da ordem local, ou seja, o modo como cada átomo é cercado por seus vizinhos mais próximos. Diferentemente do parâmetro de ordem a curta distância, o parâmetro de ordem a longa distância, S , mede a extensão da ordem no material como um todo, ou seja, a ordem média. O parâmetro de ordem a longa distância, S , é definido em função da fração de sítios ocupados corretamente, como mostrado abaixo:

$$S = \frac{r_A - F_A}{1 - F_A} = \frac{r_B - F_B}{1 - F_B}$$

onde:

- r_A : fração de sítios ocupados corretamente por átomos A.
- F_A : fração de átomos A.
- r_B : fração de sítios ocupados corretamente por átomos B.
- F_B : fração de átomos B.

O parâmetro de ordem a longa distância, S , de maior interesse no presente trabalho, varia da unidade para a liga perfeitamente ordenada a zero para o estado desordenado.

A medida que a ordenação ocorre, por meio da autodifusão, em temperaturas adequadas, são formadas regiões ordenadas que crescem com o tempo nestas temperaturas. Estas regiões ordenadas, independentes entre si, são chamadas de

domínios antifase. Entre estes domínios antifase existem contornos separando regiões ordenadas de orientações diferentes.

A ordenação pode ocorrer de duas formas distintas: continuamente e descontinuamente. Na ordenação contínua, a nucleação é homogênea e no interior dos grãos desordenados e se desenvolve formando uma estrutura uniforme de domínios antifase ao longo da liga, que é seguida pelo coalescimento destes domínios. A ordenação contínua pode ser tratada de forma similar à decomposição espinoidal. A ordenação descontínua ocorre por nucleação de blocos ordenados ao longo do contorno de grão e o crescimento destes blocos ordenados ocorre pela troca atômica nas interfaces de alto ângulo. A ordenação descontínua pode também ocorrer a partir da nucleação em discordâncias, de modo análogo ao que ocorre na recristalização.

Na teoria estatística da transição ordem-desordem em ligas, um problema fundamental é calcular os valores de equilíbrio dos graus de ordem a curta distância e a longa distância em função da temperatura. O primeiro estudo teórico do parâmetro de ordem a longa distância em função da temperatura, que obteve sucesso foi desenvolvido por Bragg e Williams [5], em 1934. Subsequentemente, um método mais refinado foi elaborado por Bethe [6], em 1935. A partir destes estudos, varios autores elaboraram modelos matemáticos que buscavam correlacionar os valores de equilíbrio do grau de ordem com a temperatura. Mais recentemente, com o desenvolvimento de novas técnicas experimentais de observação da microestrutura, esta abordagem tem sido menos frequentemente utilizada.

I.4. TRANSFORMAÇÕES DE FASE NA LIGA FeCo-2%V

As fases de interesse do presente trabalho são aquelas possíveis de ocorrer em composições próximas à equiatômica FeCo. O diagrama binário de equilíbrio de fases do sistema Fe-Co é mostrado na figura 3. A caracterização das fases presentes nas ligas FeCo com pequenas adições de Vanádio foi objeto de várias investigações. Dentre estes trabalhos pode-se citar os realizados por Martin e Geisler [7], Koster e Schmidt [8,9], Chen [10] e Josso [11]. Pinnel, Bennett e

Mahajan [12,13], elaboraram diagramas ternários Fe-Co-V com interesse principal na liga FeCo-2,5 a 3% de Vanádio. Fiedler e Davis [14] e Rawlings e outros [15-17] investigaram as transformações de fase na liga FeCo-2%V com ênfase na precipitação da fase γ_2 . A transformação ordem-desordem nas ligas FeCo foi também objeto de estudo de vários autores, como Buckley e outros [18-21], Eymery e outros [22,23] e Smith e Rawlings [24].

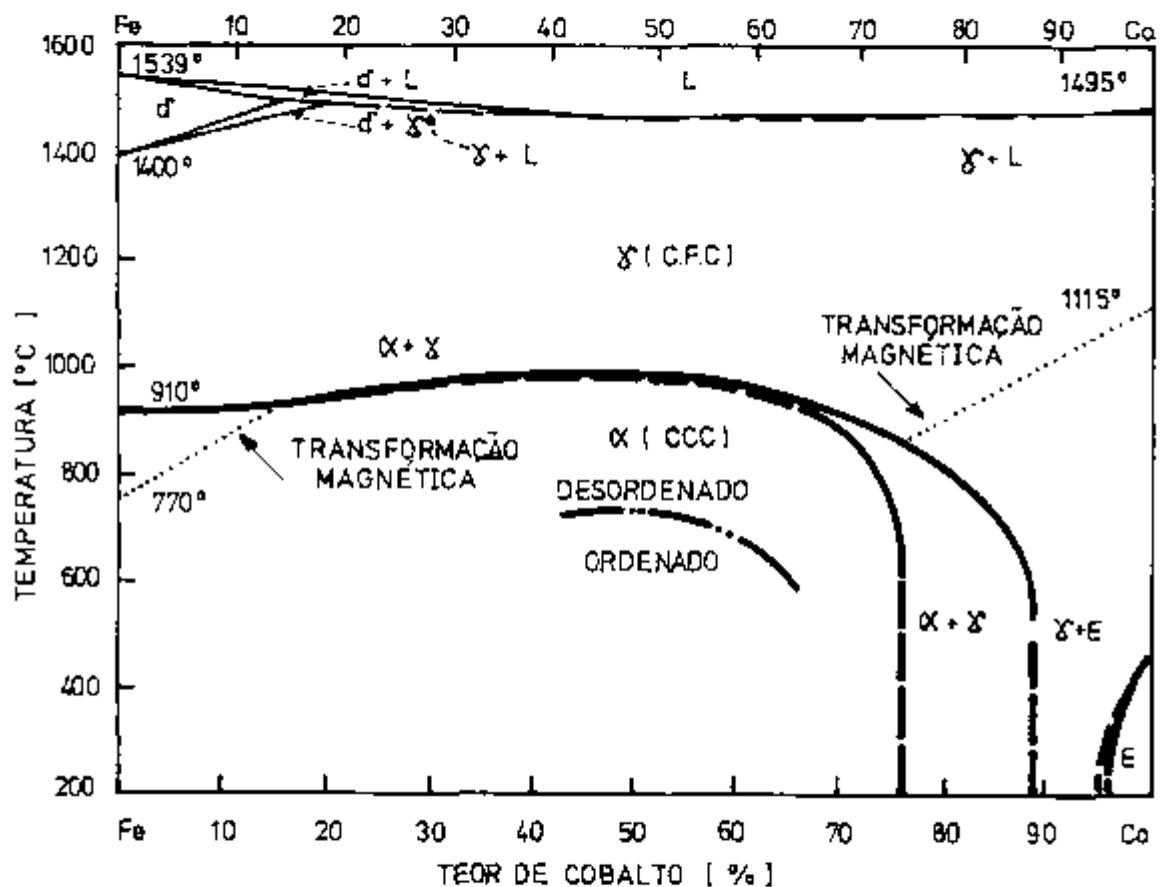


Figura 3: Diagrama binário de equilíbrio de fases do sistema Fe-Co.

De um modo geral, na liga FeCo-2%V em altas temperaturas (acima de aproximadamente 950°C), a fase estável tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc), denominada γ_1 . No resfriamento de equilíbrio ocorre a transformação da fase γ_1 para a fase cúbica de corpo centrado (ccc), denominada α_1 . Durante o resfriamento entre 950 e 850°C aproximadamente, há a coexistência das fases γ_1 e α_1 . Abaixo de 710°C aproximadamente, a fase α_1 ordena-se, resultando numa nova fase com

estrutura cristalina do tipo B2, com parâmetro de rede aproximadamente igual a 2,855 Å [15], denominada α_2 , como mostrado na figura 4. Em temperaturas abaixo da temperatura crítica de transição ordem-desordem pode ocorrer a precipitação de uma fase não magnética, denominada γ_2 .

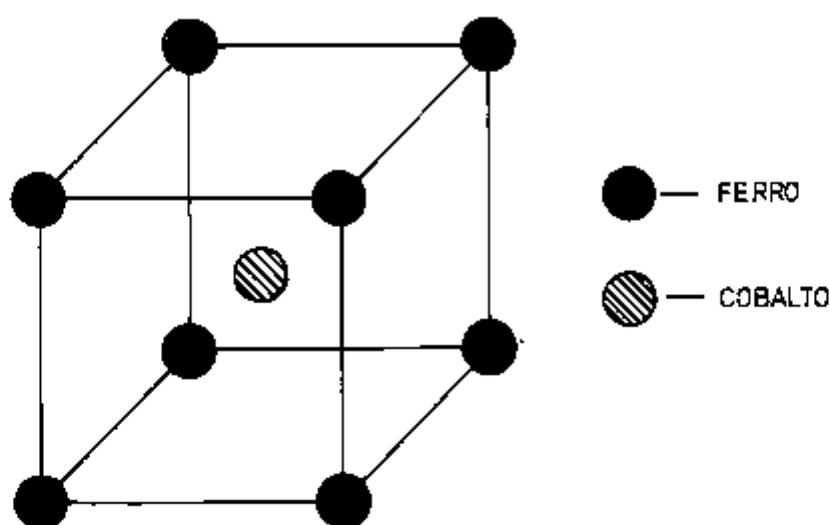


Figura 4: Estrutura cristalina ordenada do tipo B2 (designação *Strukturbereich*) da liga FeCo equiatômica.

No resfriamento rápido a partir da fase γ_1 até a temperatura ambiente ocorre uma transformação martensítica para a fase metaestável com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc). De um modo geral, poucas investigações foram feitas com relação à transformação martensítica nas ligas FeCo. Rawlings e outros [15] estudaram alguns aspectos da morfologia da martensita e concluíram que esta depende da temperatura a partir da qual foi feito o resfriamento. Se o resfriamento ocorrer a partir da região de equilíbrio de dupla fase $\gamma_1 + \alpha_1$, a martensita resultante terá forma de ripa ("lath martensite"). Se o resfriamento ocorrer a partir da região de equilíbrio de fase única γ_1 , a martensita terá forma de bloco ("blocky martensite").

Estudos básicos do processo de ordenação na liga FeCo pura ou dopada com até 2% de Vanádio foram feitos por Buckley e outros [18-21]. Os autores, partindo da liga desordenada, investigaram a cinética e os mecanismos envolvidos na ordenação e a influência da adição de Vanádio na taxa de orde-

nação e crescimento dos domínios antifase. Segundo estes autores as ligas FeCo podem se ordenar continuamente ou descontinuamente, dependendo da temperatura ou do teor de Vanádio. Na ordenação contínua a nucleação é homogênea e no interior dos grãos desordenados, desenvolvendo-se numa estrutura de domínios antifase na forma de bolhas ("foam structure"), que é seguida pelo coalescimento dos domínios. Na liga FeCo pura, a ordenação contínua é vista ocorrer em temperaturas superiores a 425°C e a energia de ativação para este processo é de 170 KJ/mol. A ordenação descontínua ocorre por nucleação de blocos ordenados ao longo dos contornos de grãos. O crescimento destes blocos ordenados ocorre pela troca atômica nas interfaces. Estes blocos ordenados apresentam no seu interior domínios antifase colunares da ordem de 500 Å. Na liga FeCo pura, a ordenação descontínua é vista ocorrer em temperaturas inferiores a 510°C e a energia de ativação para este processo é de 105 KJ/mol. Entre 425 e 510°C, os processos de ordenação contínua e descontínua coexistem na liga FeCo pura.

Um outro aspecto estudado por Buckley e outros foi a influência do Vanádio na ordenação. Os autores notaram que o efeito do Vanádio na ordenação contínua é mínimo, enquanto que na ordenação descontínua, 1% de Vanádio inibe severamente a propagação da interface ordem-desordem, e conseqüentemente o coalescimento dos domínios. Portanto, ligas FeCo com teores de Vanádio superiores a 1%, praticamente não apresentam a ocorrência de ordenação descontínua. Os autores verificaram também uma redução da taxa de ordenação na restauração da ordem da amostra temperada a partir da fase γ_1 quando comparado com a amostra temperada a partir da fase α_1 . Isto é explicado devido à maior concentração de lacunas retidas na têmpera a partir da fase γ_1 .

A ordenação e o crescimento dos domínios anti-fase na liga FeCo-2%V foi também motivo de investigações variadas, utilizando campo escuro de alta resolução em microscópio eletrônico de transmissão [15,16], medidas de resistividade elétrica [25] e difratometria de nêutrons [24]. Como resultado geral destes trabalhos, verificou-se que ocorre uma segregação do Vanádio para os contornos dos domínios antifase em recozimentos que conduzem à ordenação. Segundo ainda estes autores,

no estágio inicial da ordenação, ocorre um aumento da resistividade elétrica, atribuído ao pequeno tamanho dos domínios. Com o aumento do grau de ordem a longa distância e, posteriormente, o coalescimento dos domínios, há um decréscimo da resistividade. Um outro resultado destes trabalhos é o retardamento da cinética de ordenação nas ligas trabalhadas a frio.

Eymery e outros [22,23] investigaram a cinética de ordenação nas ligas Fe-50%Co, Fe-40%Co e FeCo-2%V por difratometria de raios-X e observaram a influência das temperaturas de têmpera e de restauração da ordem, da pré-deformação e do teor de Vanádio. Como resultado destes trabalhos, obtiveram as conclusões citadas a seguir:

- * Após a têmpera a partir de temperaturas superiores à temperatura crítica, a restauração da ordem ocorre por nucleação, crescimento e coalescimento de domínios ordenados.

- * As lacunas adicionais retidas durante a têmpera aceleram o processo de ordenação.

- * A deformação a frio acelera a cinética de ordenação a longa distância no começo e desacelera levemente no final.

- * A liga contendo Vanádio exhibe uma cinética de ordenação a longa distância mais rápida do que a liga FeCo equiatômica, em condições experimentais idênticas.

- * A pré-deformação a frio, na liga FeCo-2%V, resulta numa cinética de crescimento de domínios mais lenta do que na liga não deformada.

A precipitação da fase γ_2 na liga FeCo-2%V foi estudada por vários autores [12-17]. Fiedler e Davis [14] analisaram os precipitados extraídos da liga FeCo-2%V, e obtiveram uma composição de 22% de Vanádio, 65% de Cobalto e 13% de Ferro, com parâmetro de rede igual a $3,5669 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ e estrutura cúbica de face centrada. Kawahara [26], em seus estudos, obteve uma composição média dos precipitados igual a 64% de Cobalto, 21% de Vanádio e 15% de Ferro, com o Ferro substituindo o Cobalto no composto Co_3V .

Pinnel e outros [12,13] observaram os precipitados ricos em Cobalto e Vanádio, e verificaram que sua estrutura é cúbica de face centrada, com plano de hábito (110) na matriz ordenada α_2 . Segundo Rawlings e outros [15-17], a estrutura cristalina do precipitado é ordenada do tipo L1_2 (designação *Strukturbereich*), como mostrado na figura 5, com os átomos de

Vanádio ocupando os vértices do cubo e os centros das faces sendo ocupados por átomos de Cobalto, com Ferro podendo substituí-lo. O parâmetro de rede, medido por difratometria de raios-X, é de $3,560 \pm 0,002 \text{ \AA}$ e a composição sugerida para o precipitado como sendo do tipo $(\text{FeCo})_3\text{V}$. O precipitado é semi-coerente e os planos de hábito na matriz ordenada, α_2 , são da família $\{110\}$. Nota-se, dos trabalhos citados acima, que as investigações indicam uma boa concordância quanto a composição do precipitado γ_2 , mas há uma divergência quanto a estrutura cristalina da fase.

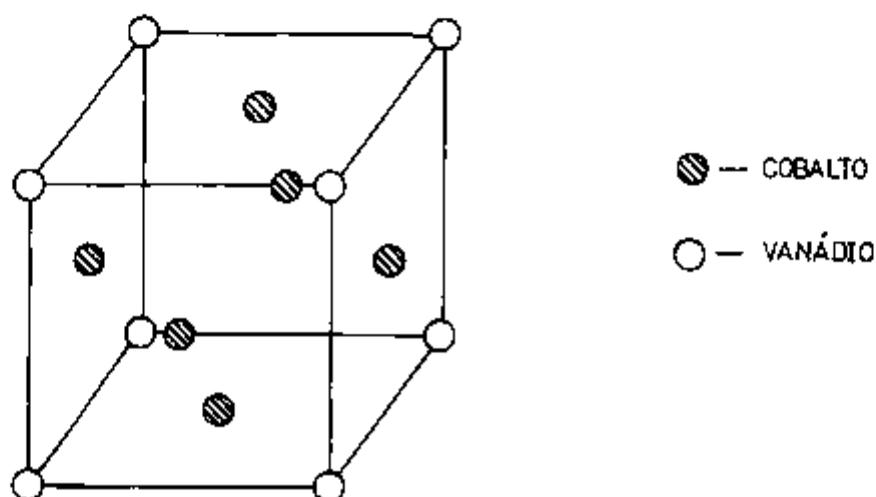


Figura 5: Estrutura cristalina ordenada do tipo $L1_2$ (designação *Strukturbereich*).

Rawlings e outros [15-17], em seus trabalhos, verificaram também que a precipitação no material encruado ocorre exclusivamente em discordâncias e contornos de subgrão, onde a energia necessária para a nucleação é muito menor. A nucleação no material recristalizado distribui-se uniformemente no interior dos grãos, ocorrendo inicialmente a segregação do Vanádio para os contornos dos domínios anti-fase e posteriormente a precipitação. A cinética de precipitação mostra um comportamento clássico do tipo curva em "C", num diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT).

De uma forma resumida, as fases possíveis de ocorrer na liga FeCo com composição equiatômica e pequenas adições de Vanádio são:

* γ_1 : estrutura cúbica de face centrada (cfc), estável em

altas temperaturas (acima de aproximadamente 950°C).

* α_1 : estrutura desordenada cúbica de corpo centrado (ccc), obtida pelo resfriamento de equilíbrio a partir de γ_1 e completada em temperaturas próximas a 850°C.

* α_2 : estrutura ordenada do tipo B2 obtida pelo resfriamento de equilíbrio a partir de α_1 (abaixo de aproximadamente 710°C).

* γ_2 : estrutura cúbica de face centrada (cfc) de acordo com Pinnel, Fiedler e outros [12-14] ou ordenada do tipo $L1_2$ de acordo com Rawlings e outros [15-17], obtida no envelhecimento em temperaturas abaixo da temperatura crítica de transição ordem-desordem.

* α'_1 : estrutura martensítica cúbica de corpo centrado (ccc), obtida pelo resfriamento rápido a partir de γ_1 .

1.5. MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA FeCo-2%V

O conhecimento dos efeitos das transformações de fase nas propriedades mecânicas e magnéticas da liga FeCo-2%V é de fundamental importância. A possibilidade de utilização da liga FeCo-2%V como material magneticamente mole com boas propriedades mecânicas foi intensificada desde o trabalho de Chen [10], em 1961. Chen investigou mais aprofundadamente a correlação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas e magnéticas de liga FeCo-2%V, abrindo novos horizontes para a pesquisa nesse sistema.

Os efeitos de tratamento térmico nas propriedades mecânicas e magnéticas da liga equiatômica FeCo com pequenas adições de Vanádio foram investigadas por vários autores [10, 11, 34-44]. Nesse aspecto, estudos foram feitos na tentativa de compreender a influência da deformação a frio, recuperação, recristalização, ordenação e precipitação, visando sempre a otimização das propriedades mecânicas e magnéticas do material.

Os efeitos do processo de ordenação nas propriedades mecânicas da liga FeCo-2%V foram extensivamente investigados. Segundo Chen [10], a fragilidade da liga FeCo-2%V, de uma maneira simplificada, estaria associada à ordenação, apesar de afirmar que investigações mais aprofundadas deveriam ser feitas. Posteriormente ao estudo feito por Chen, Stoloff e

outros [27-29], investigaram a influência da ordenação no limite de escoamento a 0,1% de deformação plástica, obtido em ensaios de tração, executados à temperatura ambiente, na liga FeCo. O grau de ordem foi medido por difratometria de raios-X. Como resultado desse estudo, observaram um pico no limite de escoamento em temperaturas de tratamento térmico próximas a 700°C, que corresponde a um grau de ordem S, igual a 0,2. Com o aumento do grau de ordem S de 0,2 para valores próximos de um, o limite de escoamento cai drasticamente de 386 para 214 MPa. Com a diminuição do grau de ordem para valores próximos de zero, o limite de escoamento cai suavemente até 345 MPa.

Marcinkowski e Chessin [30], em investigações da influência da ordenação no limite de escoamento da liga FeCo, obtido em ensaios de compressão à temperatura ambiente, encontraram um pico no limite de escoamento em temperaturas correspondentes a um grau de ordem a longa distância, S, de 0,2, similar ao obtido por *Stoloff*. O mesmo pico no limite de escoamento em função da temperatura de tratamento térmico foi também observado por *Eymery* e outros [31] na liga FeCo-2%V. Uma conclusão geral da literatura [27-33], atribui à dificuldade de deslocamento dos pares de discordâncias (superdiscordâncias ou discordâncias de superestrutura) existentes na liga ordenada, a queda de ductilidade que ocorre no material.

Estudos sistemáticos procurando correlacionar a ordenação com as propriedades magnéticas da liga FeCo-2%V são em pequeno número e muitas vezes incompletos. Segundo *Josso* [11, 34, 35], as melhores propriedades magnéticas moles da liga FeCo-2%V, previamente encruada e recozida em temperaturas acima da recristalização e abaixo da transformação $\alpha_1 \rightarrow \gamma_1$, são obtidas com velocidade de resfriamento intermediária, da ordem de 250°C/h. O autor, em seus estudos não especifica o grau de ordenação decorrente dessa velocidade de resfriamento.

Thornburg e Colling [36] investigaram o efeito da ordenação na força coercitiva da liga FeCo-2%V. Os autores partiram da liga totalmente recristalizada (750°C por 1 hora, após encruamento de 50%) e ordenada (600°C por 100hs), e executaram tratamentos térmicos na faixa de 400 a 800°C. Como resultado desse trabalho, observaram uma descontinuidade na força coercitiva nas vizinhanças da temperatura crítica de

transição ordem-desordem. A força coercitiva decresce levemente após recozimentos efetuados em temperaturas até a proximidade da temperatura crítica e aumenta rapidamente em recozimentos efetuados acima da temperatura crítica.

Um estudo comparativo entre as mudanças nas propriedades magnéticas com a estrutura da liga FeCo-2%V foi realizado por *Dzhavadov e Tyapkin* [37]. Segundo estes autores, a ordenação melhora as propriedades magnéticas moles, ou seja, tende a diminuir H_c , μ_0 e μ_{max} . Contudo, com o ordenação, ocorre a segregação a curta distância de Vanádio, resultando num efeito magnético oposto. Portanto, a segregação do Vanádio causa um aumento no H_c e as propriedades magnéticas moles se deterioram. Uma melhoria nas propriedades magnéticas moles é conseguida quando o grau de deformação antes do recozimento final é aumentado, pois favoreceria a precipitação em discordâncias a partir do Vanádio segregado.

Thornburg [38] investigou a influência de tratamentos térmicos isócronos de 2 horas nas propriedades mecânicas e magnéticas da liga FeCo-2%V previamente laminada a frio. A faixa de temperatura investigada foi de 650 a 760°C e tanto o limite de escoamento quanto a força coercitiva diminuíram com o aumento da temperatura nessa faixa. Os dados de *Thornburg* indicam que o recozimento desta liga a 695°C por 2 horas e velocidade de resfriamento de 900°C/h, insuficiente para inibir a ordenação, apresenta limite de escoamento de 690 MPa, força coercitiva de 500 A/m e indução magnética, para um campo de 8,0 KA/m, de 2,25 T. Segundo o autor, outras combinações de propriedades mecânicas e magnéticas podem ser obtidas por meio de alterações no tratamento térmico. *Pavlovic e Stone* [39] seguindo a mesma linha de investigações de *Thornburg*, obtiveram uma correlação linear entre o limite de escoamento e a força coercitiva.

Josso [11,34] partindo da liga FeCo-2%V altamente encruada, após aproximadamente 90% de trabalho a frio, investigou a influência de tratamentos térmicos isócronos de 1 hora nas propriedades mecânicas, na indução de saturação magnética e na resistividade elétrica da liga. O limite de resistência e a dureza apresentam valores crescentes até temperaturas de tratamento da ordem de 550°C, ocorrendo um decréscimo acentuado para temperaturas maiores. Segundo *Josso*,

este endurecimento mecânico é acompanhado por um endurecimento magnético e seria decorrente da decomposição da fase γ , residual (proveniente da têmpera a partir de altas temperaturas) na fase α_1 . Essa conclusão de Josso é questionada por trabalhos posteriores, onde o endurecimento observado é atribuído à fina precipitação da fase γ_2 .

Fiedler [40] buscou aumentar o limite de escoamento da liga FeCo-2%V por intermédio do refino de grão, submetendo amostras encruadas a ciclos de tratamentos térmicos de tempo curto (1 a 3,5 minutos), realizados em temperaturas superiores à temperatura de recristalização. A intenção desse autor era obter uma estrutura recristalizada com reduzido tamanho de grão. Os melhores resultados obtidos por Fiedler foram: limite de escoamento na faixa entre 483 e 552 MPa, indução magnética mínima de 2,0 T para um campo de 500 A/m e 2,24 T para um campo de 6,8 KA/m.

Moses [41] investigando o comportamento magnético da liga FeCo-2%V sob tensão, analisou a variação das perdas magnéticas do material com a temperatura de tratamento térmico, para temperaturas na faixa de 450 a 850°C e sob tensão de até 160 MPa de tração ou compressão. O autor concluiu que a liga FeCo-2%V exibe propriedades magnéticas muito diferentes com e sem tensão aplicada, mas não se aprofundou na tentativa de explicar como essas diferenças se relacionam com a microestrutura.

Pinnei, Bennett e Mahajan [42-44], executando tratamentos térmicos variados na liga FeCo-2 a 3%V, procuraram correlacionar as propriedades mecânicas e magnéticas com a microestrutura da liga. Os resultados mecânicos obtidos por esses autores mostram um aumento na resistência mecânica após tratamentos térmicos que promovem a ordenação. Aparentemente, esses resultados não estão de acordo com os obtidos por Stoloff, Marcinkowski, Chessin e outros autores citados anteriormente. A explicação para essa diferença, segundo os autores, estaria relacionada a ocorrência de endurecimento mecânico causado pela precipitação da fase γ_2 nas mesmas temperaturas de ordenação. A precipitação da fase γ_2 também endurece o material magneticamente, aumentando sua força coercitiva. O aumento da força coercitiva está relacionado a uma maior dificuldade de movimentação das paredes de Bloch dos domínios

magnéticos devido a precipitação da fase γ_2 . A forma, o tamanho e a distribuição dos precipitados γ_2 , bem como o refino de grão por eles induzidos, podem aumentar ainda mais a coercitividade da liga.

Em seus estudos, Rawlings e outros [15, 17, 45] observaram uma redução no tamanho de grão devido à fina precipitação da fase γ_2 , que restringe seu crescimento, concordando com Pinnel e outros. Essa redução do tamanho de grão conduziria a boas propriedades mecânicas sem danos consideráveis às propriedades magnéticas. Contudo, estudos específicos sobre os efeitos dos precipitados γ_2 nas propriedades magnéticas da liga FeCo-2%V são ainda necessários.

Segundo Kawahara [26, 46, 49] a existência do precipitado de composição aproximada Co_3V , disperso na liga FeCo-2%V, produz zonas localmente desordenadas que melhoram a ductilidade do material. Essa afirmação está fundamentada no modelo proposto por Kawahara e mostrado na figura 6. Segundo esse modelo, as regiões nas vizinhanças dos precipitados estariam empobrecidas em Cobalto, dificultando a ordenação localmente e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas. Essas zonas localmente desordenadas, segundo o autor, poderiam também ser produzidas nas vizinhanças de aglomerados ("clusters") de Co_3V vindos da solidificação. Os aglomerados ("clusters") seriam alongados e alinhados por laminação a frio, formando uma estrutura fibrosa dúctil ao redor desses aglomerados alongados. A efetividade do processo implicaria numa laminação a frio crítica de no mínimo 72%.

A necessidade de obtenção de materiais magnéticos moles com boas propriedades mecânicas levaram os autores a investigações dos aspectos fundamentais das transformações de fase que ocorrem no sistema FeCo com pequenas adições de Vanádio e seus efeitos macroscópicos. Em decorrência desses estudos, a liga FeCo-2%V foi muito mais conhecida e entendida, ficando evidenciada suas limitações quanto às propriedades desejadas.

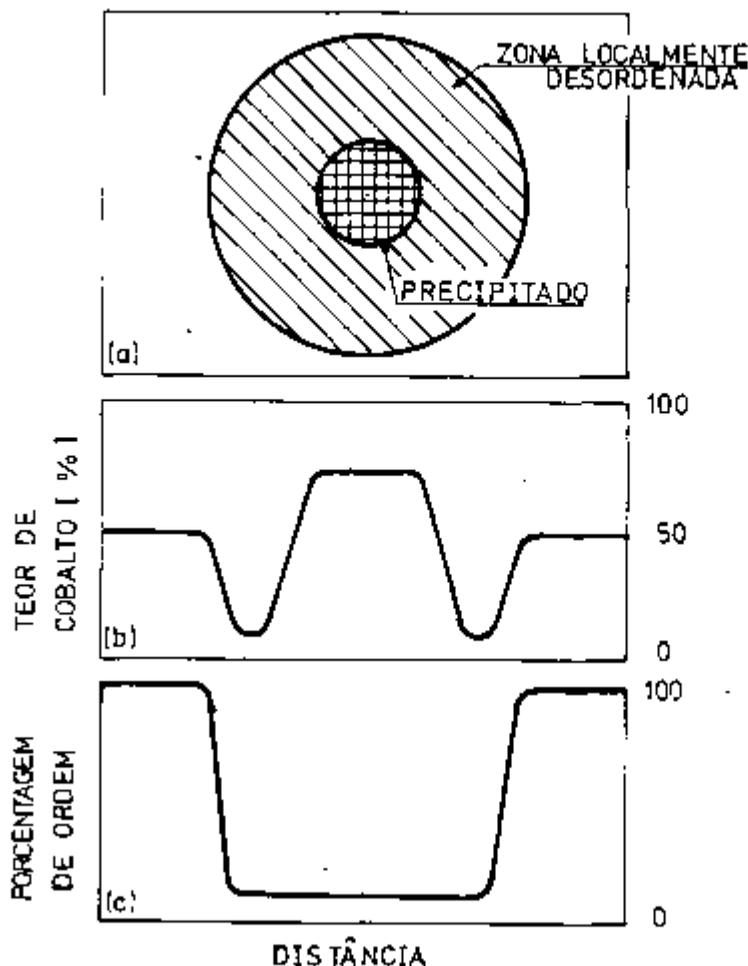


Figura 6: Modelo proposto por Kawahara [50], para explicar a melhoria da ductilidade da liga FeCo-2%V por intermédio da precipitação.

I.6. LIGAS DE FeCo-X E FeCo-V-X

Mais recentemente, duas linhas de investigações vêm sendo perseguidas nas ligas do sistema FeCo: a substituição do Vanádio por outro elemento e a adição de um quarto elemento de liga. Os estudos dessas novas ligas ternárias e quartenárias têm origem na tentativa de obtenção de melhores propriedades mecânicas sem danos consideráveis às propriedades magnéticas moles características desse sistema.

A idéia de que o Vanádio poderia não ser o melhor elemento de adição à liga FeCo equiatômica na obtenção das propriedades mecânicas e magnéticas desejadas, fez com que alguns autores tentassem a sua substituição. A substituição do Vanádio por Cromo, investigada por Dzhavadov e outros [37, 47], mostrou que o Cromo tem um efeito maior do que o Vanádio

na inibição da ordenação. Na liga FeCo com Cromo, a ordenação, segundo os autores, melhoraria as propriedades magnéticas moles desde que não ocorram aglomerados ("clusters") de Cromo, pois estes levariam a um efeito oposto. Glazyrina e outros [48] investigaram a influência do Níquel, Cromo e Manganês no processo de ordenação da liga FeCo. Como resultado deste estudo, concluíram que esses elementos reduzem levemente o grau de ordem de equilíbrio da liga FeCo. Um outro resultado deste trabalho foi a determinação das concentrações a partir das quais a precipitação da fase γ_2 pode ser observável: 1,5% de Vanádio, 1% de Cromo, 2% de Manganês e 4% de Níquel.

Kawahara e Uehara [49-51] investigaram o efeito de vários elementos nas propriedades mecânicas e magnéticas de ligas do sistema Fe-Co. Estes autores verificaram que alguns elementos são efetivos na melhoria da ductilidade da liga, tais como: Carbono, Vanádio, Cromo, Molibdênio, Tungstênio, Tântalo, Nióbio e Níquel. Por outro lado o Alumínio, Berílio, Boro, Manganês, Silício, Titânio, Zircônio, Cobre, Ouro e Prata não são eficazes. A origem da melhoria da ductilidade de ligas ternárias, segundo Kawahara, está na capacidade dos elementos se combinarem com o Cobalto de modo a formar compostos do tipo Co_3X . O modelo proposto é o mesmo que foi descrito para o Vanádio, ou seja, a formação do Co_3X empobreceria em Cobalto as regiões ao redor dos precipitados, produzindo zonas localmente desordenadas. Os elementos não efetivos não formariam tais compostos.

Esses autores também sugerem ser possível que as ligas citadas acima adquiram um elevado limite de escoamento, sem diminuição das propriedades magnéticas moles, por meio de combinação adequada de laminação a frio com tratamentos térmicos. Por exemplo, a liga FeCo contendo 2% de Tungstênio, laminada a frio e envelhecida por 1 hora a 500°C, apresentou um limite de escoamento superior a 1960 MPa, magnetização de saturação de 2,24T e força coercitiva de 2,2KA/m. Um tratamento similar executado na liga FeCo-2%V, resultou num limite de escoamento de 1263MPa, magnetização de saturação de 2,23T e força coercitiva de 2,0KA/m.

A substituição do Vanádio por Nióbio na liga FeCo-2%V para produção de ligas magneticamente moles foi investigada por Persiano [52]. Em seus estudos, o autor

comparou as propriedades magnéticas de ligas FeCo contendo até 3% de Nióbio com ligas contendo até 6% de Vanádio. Uma conclusão deste trabalho é que as ligas contendo de 0,62 a 1,86% de Nióbio possuem saturações magnéticas superiores e forças coercitivas inferiores às observadas nas ligas contendo de 4 a 6% de Vanádio. Esta observação indica um maior potencial do Nióbio em relação ao Vanádio como elemento de adição ao FeCo, visando a produção de ligas magneticamente moles.

Uma outra rota de investigação, seguida por Rawlings e outros [17, 45, 53], consiste na adição de Níquel à liga ternária FeCo-V. Nesses estudos, os autores verificaram que a adição de Níquel à liga FeCo-2%V aumenta a ductilidade e a resistência mecânica da liga. Na comparação das microestruturas das ligas FeCo-2%V e FeCo-2%V- 3 a 8% Ni, resultantes de tratamentos térmicos idênticos, concluíram que a presença de Níquel induz tanto o aumento da fração precipitada de γ_2 , como a velocidade da precipitação desta fase. Os precipitados γ_2 nas ligas contendo Níquel têm uma estrutura similar à observada em outro trabalho destes autores [15], na liga ternária, já citado neste trabalho. Além disso, a presença de uma quantidade maior de partículas γ_2 dispersas na matriz da liga quaternária provoca uma maior restrição ao crescimento de grão, propiciando o desenvolvimento de um tamanho médio de grão menor, que certamente tende a aumentar a resistência mecânica. No que concerne às propriedades magnéticas destas ligas quaternárias, os resultados disponíveis na literatura são extremamente limitados, embora indiquem ser esta uma rota muito promissora, merecendo investigações nesta direção.

OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

A revisão feita da literatura disponível evidencia, claramente, pontos ainda não investigados, principalmente no que concerne ao efeito da presença de um alto grau de encruamento nas cinéticas e mecanismos das transformações de fase possíveis de ocorrer na liga FeCo-2%V. Além disso, os efeitos destas transformações nas propriedades macroscópicas (mecânicas e magnéticas) foram objeto de um número restrito de estudos e muito ainda há a ser feito.

Em decorrência do comentário feito acima, o trabalho foi dividido em duas etapas distintas:

1ª Etapa:

Investigar o efeito das transformações de fase (ordenação, precipitação da fase γ_2 , recuperação e recristalização) no comportamento mecânico e magnético da liga FeCo-2%V na condição encruada. Com isto, pretende-se situar a faixa de temperatura onde ocorrem as transformações de fase, bem como verificar seus efeitos sobre as propriedades macroscópicas.

2ª Etapa:

Investigar a cinética de precipitação da fase γ_2 e da transformação ordem-desordem na condição de alto encruamento da liga e verificar a estrutura cristalina da fase γ_2 . Com isto, pretende-se verificar o efeito de um alto grau de encruamento (90% R.A.) no desenvolvimento da transformação ordem-desordem e na precipitação da fase γ_2 .

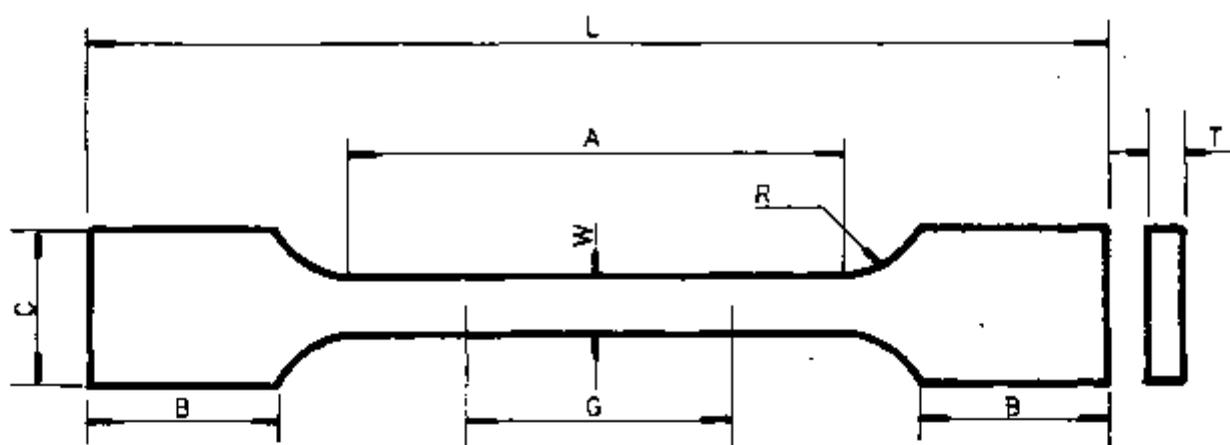
II. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

II.1. MATERIAL E TRATAMENTOS TÉRMICOS

O material utilizado neste trabalho foi a liga FeCo-2%V, com composição nominal de 49% de Ferro, 49% de Cobalto e 2% de Vanádio. Numa análise química feita em microsonda eletrônica, obteve-se a seguinte composição: 49,2% de Ferro, 48,6% de Cobalto e 2,2% de Vanádio. O material como recebido está na forma de chapas finas com espessura de 0,1 mm, altamente encruadas (aproximadamente 90% de redução em área). Os tratamentos térmicos de amostras para ensaios de tração, microdureza e para a caracterização microestrutural foram feitos num forno tubular vertical, em atmosfera de Argônio U. Os tratamentos térmicos dos anéis para medidas magnéticas foram feitos dentro de uma retorta, num forno tipo batelada, em atmosfera de Argônio U. Os resfriamentos utilizados foram: salmoura gelada ($\approx 0^{\circ}\text{C}$), ar, câmara fria do forno de batelada e forno, de tal modo que as taxas de resfriamento, medidas entre 850 e 200°C , são da ordem de 10^6 , 10^5 , 10^3 e 10^{20} $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, respectivamente.

II.2. ENSAIOS DE TRAÇÃO E MICRODUREZA

Os corpos de prova para ensaios de tração foram usados das chapas como recebidas, segundo o desenho mostrado na figura 7. Os ensaios de tração foram feitos em uma máquina universal de ensaios, marca INSTRON, modelo 1125, com taxa nominal de deformação de $0,02 \text{ s}^{-1}$. Nos ensaios de tração foi utilizado extensômetro de comprimento inicial (base de medida) de 25 mm e foram medidos: o limite convencional de escoamento para 0,2% de deformação plástica ($\sigma_{e,0,2}$), o limite de resistência a tração (σ_t) e o alongamento específico uniforme (ϵ_u). As amostras para medidas de microdureza foram preparadas pelo método convencional de lixamento e polimento em Óxidos de Cromo e Alumínio. As medidas de microdureza foram realizadas num aparelho OTTO-WOLPERT, com indentador Vickers, força aplicada de 100 gf e tempo de aplicação da força de 15s. Os valores de microdureza foram baseados na média de oito impressões.



DIMENSÕES	[mm]
G- COMPRIMENTO ENTRE MARCAS	25
W- LARGURA NA SEÇÃO REDUZIDA	6,25
T- ESPESSURA	0,100
R- RAIO	15
L- COMPRIMENTO TOTAL	100
A- COMPRIMENTO DA SEÇÃO REDUZIDA	31
B- COMPRIMENTO DA CABEÇA	22
C- LARGURA DA CABEÇA	19

Figura 7: Corpo de prova utilizado nos ensaios de tração, com suas dimensões.

II.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As lâminas finas para observação em microscópio eletrônico de transmissão foram preparadas por dissolução eletrolítica à temperatura ambiente, utilizando-se um eletrólito composto de Ácido Fosfórico saturado com Óxido de Cromo e densidade de corrente de 15 A/cm^2 , usando a técnica de janela. As réplicas de extração de precipitados foram preparadas utilizando-se um polimento eletrolítico com o mesmo eletrólito anterior, seguido de ataque químico com Nital a 10%, deposição de filme de Carbono na superfície atacada e novamente ataque químico com Nital para extração do filme contendo os precipitados [54]. As lâminas finas e as réplicas por extração foram examinadas em um microscópio eletrônico de transmissão, marca JEOL, modelo 200C, operando nas tensões de 150 e 200 KV.

II.4. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE ORDENAÇÃO S

O grau de ordem a longa distância, S , foi determinado a partir de difratogramas obtidos com o uso de um difratômetro de raios-X da marca Rigaku e radiação $K\alpha$ do Cobalto. A utilização da radiação $\text{Co}K\alpha$ produz um efeito de espalhamento anômalo necessário para aumentar as intensidades de difração das raiais de superestrutura (estado ordenado). Isto é necessário devido as intensidades difratadas aumentarem com o aumento da diferença entre os fatores de espalhamento atômico de raio-X do Ferro e do Cobalto, e estes terem valores muito próximos, portanto, uma diferença quase nula. O efeito de espalhamento anômalo ocorre quando o comprimento de onda da radiação do tubo de raio-X, λ , é próximo da barreira de absorção, λ_k , de um dos elementos constituintes da liga analisada. A escolha da radiação $\text{Co}K\alpha$ é devida ao seu comprimento de onda ser próximo à barreira de absorção, λ_k do Ferro.

A determinação do grau de ordem a longa distância, S , é feita comparando-se os picos de difração da superestrutura (100) com o pico de difração fundamental (200). O pico de difração (200) foi medido, em preferência ao pico mais intenso (110), para minimizar possíveis efeitos de

textura. O grau de ordem a longa distância, S , é dado por:

$$S^2 = R \frac{I(100)}{I(200)} \quad (1)$$

onde:

R : constante;

$I(100)$: intensidade de difração da raia de superestrutura (100);

$I(200)$: intensidade de difração da raia fundamental (200).

A constante R é determinada teoricamente para o caso do material completamente ordenado, ou seja, $S = 1$, portanto:

$$1^2 = R \frac{I(100)}{I(200)} \Rightarrow R = \frac{I(200)}{I(100)} \quad (2)$$

A intensidade do pico difratado é dado por:

$$I = |F|^2 \cdot p \cdot (LP) \cdot \exp(-2M) \cdot I_0 \quad (3)$$

onde:

I : intensidade do feixe difratado;

I_0 : intensidade do feixe de raio-X incidente;

F : fator de estrutura;

p : fator de multiplicidade;

LP : fator de Lorentz-Polarização

$\exp(-2M)$: fator de temperatura.

Substituindo-se (3) em (2):

$$R = \frac{I(200)}{I(100)} = \frac{|F_{200}|^2 \cdot p_{200} \cdot LP(\theta_{200}) \cdot \exp(-2M) \cdot I_0}{|F_{100}|^2 \cdot p_{100} \cdot LP(\theta_{100}) \cdot \exp(-2M) \cdot I_0}$$

$$R = \frac{|F_{200}|^2 \cdot LP(\theta_{200})}{|F_{100}|^2 \cdot LP(\theta_{100})} \quad (4)$$

O fator de estrutura é dado por:

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_n \cdot \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (5)$$

onde:

f_n : fator de espalhamento atômico do átomo n ;

(u_n, v_n, w_n) : coordenadas do átomo n na célula unitária.

Da equação (5):

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_n [\cos 2\pi(hu_n + kv_n + lw_n) + i \operatorname{sen} 2\pi(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (6)$$

Para a estrutura ordenada em questão (B2), as coordenadas dos átomos de Ferro e de Cobalto são $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $(0, 0, 0)$, portanto:

$$\begin{aligned} F_{100} = f_{Co} [\cos 2\pi(1.0 + 0.0 + 0.0) + \\ + i \operatorname{sen} 2\pi(1.0 + 0.0 + 0.0)] + \\ f_{Fe} [\cos 2\pi(1.\frac{1}{2} + 0.\frac{1}{2} + 0.\frac{1}{2}) + \\ + i \operatorname{sen} 2\pi(1.\frac{1}{2} + 0.\frac{1}{2} + 0.\frac{1}{2})]. \end{aligned}$$

$$F_{100} = f_{Co} - f_{Fe} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} F_{200} = f_{Co} [\cos 2\pi(2.0 + 0.0 + 0.0) + \\ + i \operatorname{sen} 2\pi(2.0 + 0.0 + 0.0)] + \\ f_{Fe} [\cos 2\pi(2.\frac{1}{2} + 0.\frac{1}{2} + 0.\frac{1}{2}) + \\ + i \operatorname{sen} 2\pi(2.\frac{1}{2} + 0.\frac{1}{2} + 0.\frac{1}{2})]. \end{aligned}$$

$$F_{200} = f_{Co} + f_{Fe} \quad (8)$$

O fator de espalhamento atômico é encontrado em tabelas em função de $\frac{\operatorname{sen} \theta_{hkl}}{\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda da radiação X incidente e θ_{hkl} o ângulo de difração para o plano (h, k, l) . Para a liga FeCo equiatômica, $\theta_{100} = 18,24^\circ$ e $\theta_{200} = 38,77^\circ$. Portanto, da tabela:

$$f_{Co} (100) = 20,87;$$

$$f_{Fe} (100) = 19,95;$$

$$f_{Co} (200) = 15,20;$$

$$f_{Fe} (200) = 14,45.$$

A anomalia nos fatores de espalhamento atômico é levada em consideração por meio de uma correção Δf nos fatores de espalhamento. A variação da correção Δf com a razão λ/λ_K é mostrada na figura 8. Como $\lambda(\text{Co } K\alpha) = 1,789\text{\AA}$, $\lambda_K(\text{Co}) = 1,608\text{\AA}$ e

$\lambda_K(\text{Fe}) = 1,743\text{\AA}$; logo:

$$\frac{\lambda(\text{Co } K\alpha)}{\lambda_K(\text{Co})} = \frac{1,789}{1,608} = 1,113 \text{ e } \frac{\lambda(\text{Co } K\alpha)}{\lambda_K(\text{Fe})} = \frac{1,789}{1,743} = 1,026$$

Levando estes valores para a figura 8, obtêm-se os fatores de espalhamento atômico corrigidos:

$$f_{\text{Co}}^*(100) = f_{\text{Co}}(100) + \Delta f_{\text{Co}} = 20,87 + (-2,7) = 18,17$$

$$f_{\text{Fe}}^*(100) = f_{\text{Fe}}(100) + \Delta f_{\text{Fe}} = 19,95 + (-3,8) = 16,15$$

$$f_{\text{Co}}^*(200) = f_{\text{Co}}(200) + \Delta f_{\text{Co}} = 15,20 + (-2,7) = 12,50$$

$$f_{\text{Fe}}^*(200) = f_{\text{Fe}}(200) + \Delta f_{\text{Fe}} = 14,45 + (-3,8) = 10,65$$

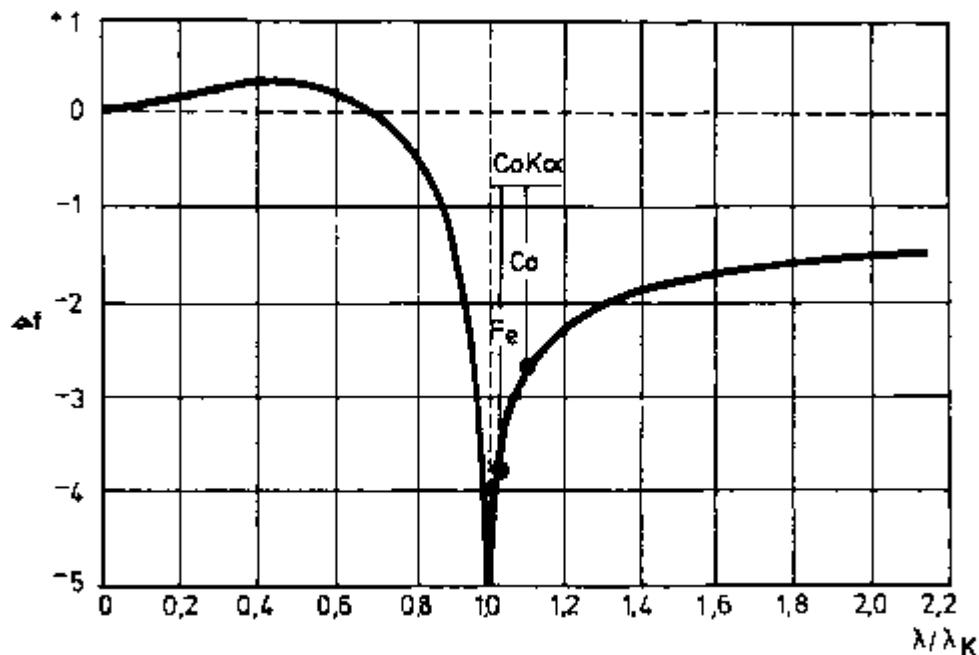


Figura 8: Variação da correção do fator de espalhamento Δf com λ/λ_K . Os dois pontos na curva mostram as correções para o espalhamento da radiação $\text{Co}K\alpha$ dos átomos de Ferro e Cobalto.

O fator de Lorentz-Polarização é determinado pela seguinte expressão:

$$LP(\theta_{hkl}) = \frac{(1 + \cos^2 2\theta_{hkl})}{\sin^2 \theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (9)$$

Então,

$$LP(\theta_{100}) = \frac{(1 + \cos^2 36,48^\circ)}{\sin^2 18,24^\circ \cdot \cos 18,24^\circ} = 17,696$$

$$LP(\theta_{200}) = \frac{(1 + \cos^2 77,54^\circ)}{\sin^2 38,77^\circ \cdot \cos 38,77^\circ} = 3,423$$

Portanto, substituindo-se os valores na equação (4), obtém-se:

$$R = \frac{|f_{Co}^* + f_{Fe}^*|^2 \cdot LP(\theta_{200})}{|f_{Co}^* - f_{Fe}^*|^2 \cdot LP(\theta_{100})}$$

$$\text{Logo, } R = \frac{|12,50 + 10,65|^2 \cdot (3,423)}{|18,17 - 16,15|^2 \cdot (17,696)} = 25,3$$

A determinação de um grau de ordem a longa distância qualquer, S , em uma amostra de liga FeCo-2%V, será dada pela raiz quadrada da razão entre a intensidade de difração da superestrutura, $I(100)$, e a intensidade de difração fundamental, $I(200)$, obtidas experimentalmente, e multiplicada pela raiz quadrada da constante R , ou seja:

$$S = 5,0 \sqrt{\frac{I(100)}{I(200)}} \quad (10)$$

O valor da constante R poderá ter uma variação devido à imprecisão dos valores de Δf , determinados na figura 8, que corresponderá a aproximadamente 4% do grau de ordem obtido.

II.5 - MEDIDAS MAGNETICAS

As medidas magnéticas foram feitas em anéis estampados de chapa fina (0,1mm) da liga FeCo-2%V, inicialmente encruada (90% R.A.). Os diâmetros externo e interno dos anéis mediam 115 e 145 mm, respectivamente. Os anéis foram ensaiados em conjunto de dez por tratamento térmico, sendo que cada anel foi isolado do seu vizinho com

papel isolante e o conjunto todo foi envolvido com fita adesiva isolante. Foram executados os enrolamentos primário e secundário no conjunto montado, sendo que os enrolamentos também foram separados com fita adesiva isolante. No enrolamento secundário foi utilizado fio 22 AWG ($\varnothing=0,69\text{mm}$), com aproximadamente 500 espiras por conjunto de anéis. No enrolamento primário foi utilizado fio 25 AWG ($\varnothing=0,48\text{mm}$), com aproximadamente 600 espiras por conjunto de anéis.

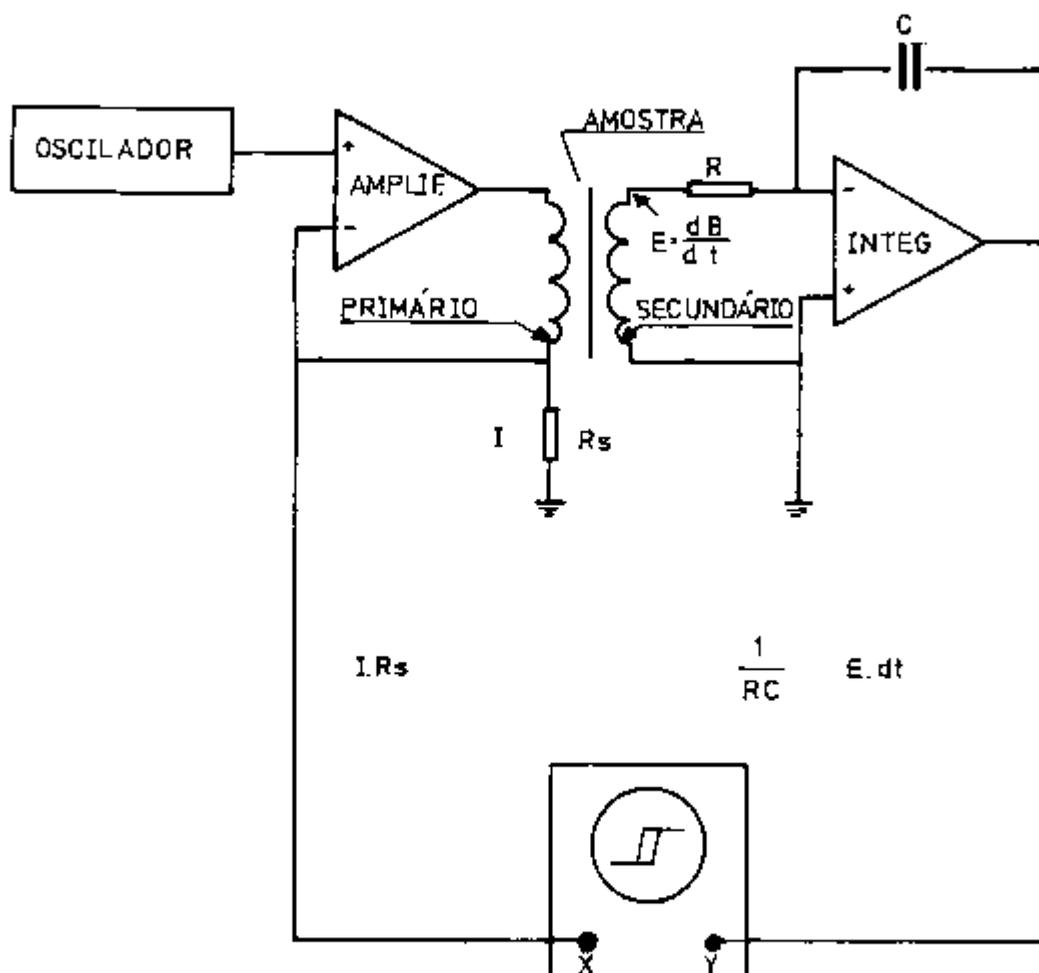


Figura 9: Traçador de curvas de magnetização (imantação) e de histerese magnética.

As curvas de histerese e de primeira imantação foram feitas com um traçador como mostrado esquematicamente na figura 9, acoplado a um microcomputador. O traçador é constituído basicamente por um oscilador, um amplificador de corrente, um resistor e um integrador. A corrente induzida no enrolamento primário é igual a razão da tensão do oscilador

pela resistência R_p . O campo magnético na amostra (H) será proporcional à corrente e ao número de espiras do enrolamento primário. O sinal do enrolamento secundário gera uma tensão elétrica (E) proporcional à indução magnética (B) na amostra. A relação entre a indução e a tensão elétrica é dada pela seguinte expressão:

$$B = \frac{E.R.C}{N.A}$$

onde:

- B : indução magnética em Tesla;
- E : tensão elétrica em Volt;
- R : resistência do integrador em Ohm;
- C : capacitância em Farad;
- N : número de espiras do secundário;
- A : área da seção da amostra em m^2 .

As medidas foram feitas utilizando-se uma frequência de 0,6 Hz. As curvas de histerese foram plotadas num registrador X-Y e as curvas de primeira imantação no registrador do microcomputador.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. TRATAMENTOS TÉRMICOS ISÓCROSOS

Na figura 10 são apresentados os resultados obtidos para a microdureza, medida na temperatura ambiente, de amostras altamente encruadas (aproximadamente 90% de redução em área), submetidas a tratamentos térmicos isócronos de duas horas, na faixa de temperaturas de 400 a 850°C e resfriadas em salmoura gelada. Os resultados de microdureza de amostras de FeCo-2%V, altamente encruadas (90% de trabalho a frio), tratadas termicamente por uma hora, publicados por Josso [11], estão incluídos nesta figura. Os resultados deste trabalho evidenciam que há um acréscimo na microdureza de 400 Kgf/mm² na situação encruada para 570 Kgf/mm² em temperaturas de tratamento térmico ao redor de 550°C e um forte decréscimo para 250 Kgf/mm² em temperaturas mais elevadas [61-63]. Os perfis das curvas da figura 10 referentes a este trabalho e as publicadas por Josso são similares. As diferenças nos valores absolutos de microdureza nos dois trabalhos se devem à diferença no tempo de tratamento térmico e, provavelmente, às ligeiras diferenças nos graus de encruamento inicial das amostras e nas composições químicas.

A variação do limite de escoamento e de resistência em função da temperatura de tratamento térmico é mostrada na figura 11, evidenciando, como esperado, um comportamento similar ao apresentado pelas medidas de microdureza. Há um leve aumento nos limites de escoamento e de resistência de 160 Kgf/mm² (1568 MPa) na situação inicial encruada para 165 (1617) e 168 Kgf/mm² (1646 MPa), respectivamente, em temperaturas de tratamento térmico ao redor de 550°C. Em temperaturas de tratamento térmico superiores a 550°C, ocorre um decréscimo acentuado nos limites de escoamento e de resistência para valores próximos de 35 (343) e 54 Kgf/mm² (529 MPa), respectivamente, a 850°C. Os dados de limite de escoamento e de resistência, publicados por Pinnel e outros [44], para amostras de FeCo-2,8%V, trabalhadas a frio, com grau de encruamento acima de 90% de redução em área, tratadas termicamente por duas horas na faixa de temperaturas de 600 a 900°C e resfriamento suficientemente lento para promover

aordenação, estão incluídos na figura 11. Pinnel observou um aumento no limite de escoamento até temperaturas de tratamento térmico ao redor de 600°C de aproximadamente 150 Kgf/mm² (1470 MPa) na condição encruada para 175 Kgf/mm² (1715 MPa) a 600°C. Em tratamentos térmicos acima de 600°C, há um decréscimo no limite de escoamento para um valor de 50 Kgf/mm² (490 MPa) na amostra tratada a 800°C. O limite de resistência, segundo Pinnel, caiu continuamente de aproximadamente 220 Kgf/mm² (2156 MPa) na condição encruada para 100 Kgf/mm² na amostra tratada a 800°C.

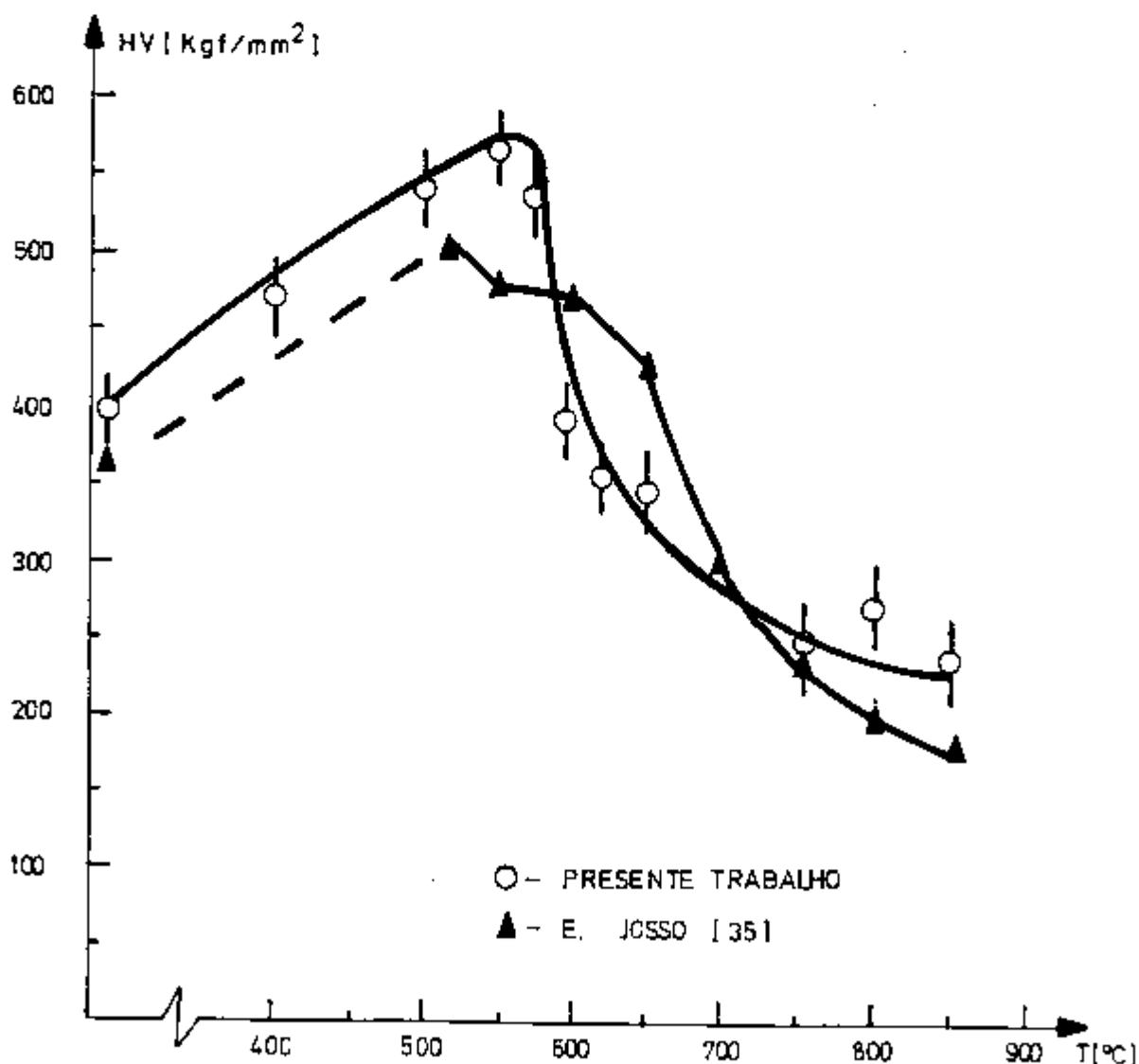


Figura 10: Microdureza Vickers da liga FeCo-2%V, inicialmente laminada a frio (90% R.A.), em função da temperatura de tratamento térmico.

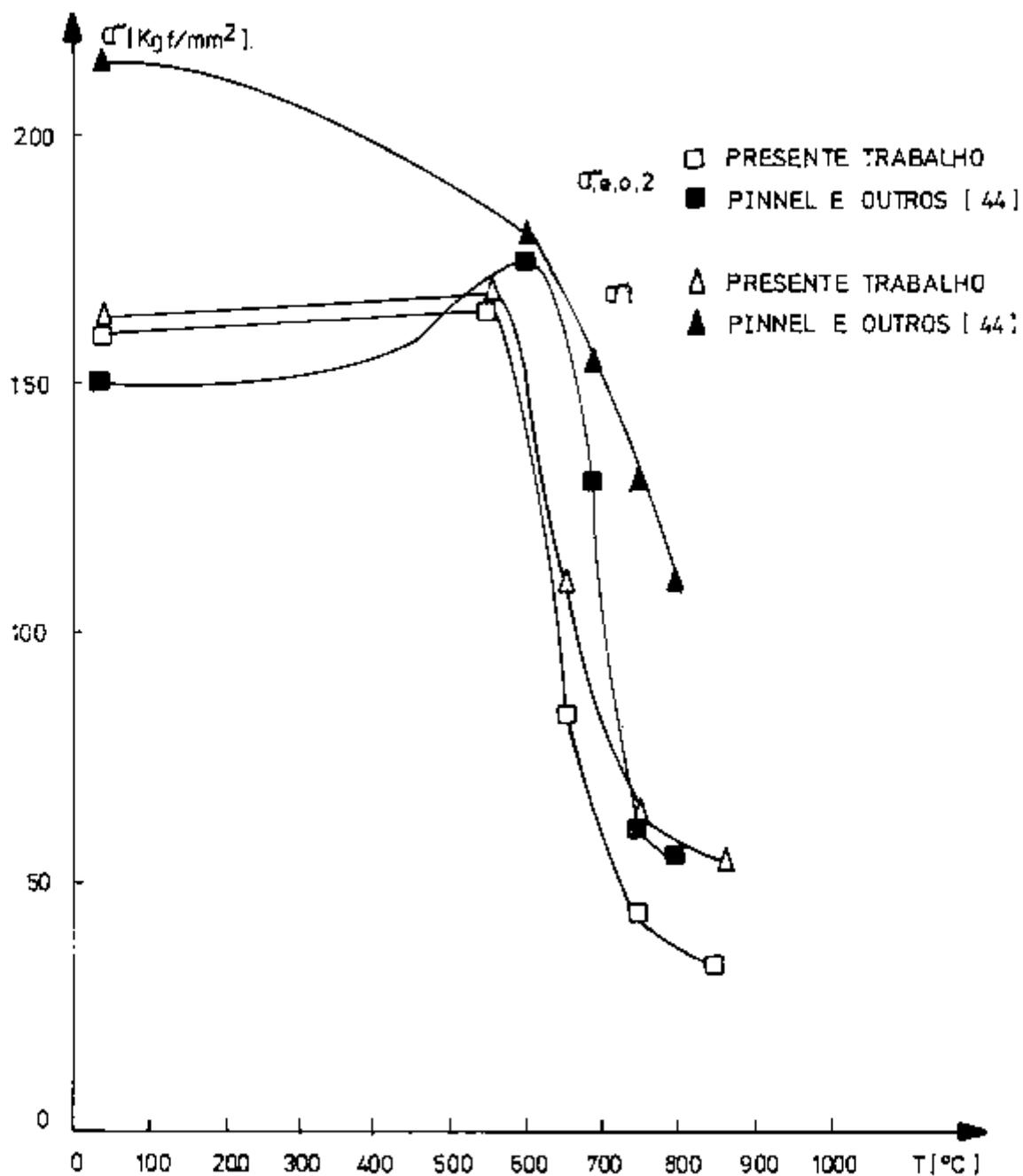


Figura 11: Limite de escoamento ($\sigma_{e,0,2}$) e de resistência (σ_t) em função da temperatura de tratamento térmico por duas horas da liga FeCo-2%V (presente trabalho) e FeCo-2,8%V (Pinnel e outros [44]) altamete encruadas.

A ductilidade, expressa pelos valores de alongamento uniforme, obtidos nos ensaios de tração, é apresentada na figura 12 em função da temperatura de tratamento térmico. Os valores de alongamento uniforme apresentam uma dificuldade associada ao fato das amostras terem espessura muito pequena (0,1 mm) e instabilidades, como pequenas trincas oriundas da usinagem do corpo de prova, poderem provocar sua ruptura prematura. Todo o cuidado foi tomado, durante a preparação dos corpos de prova, no sentido de evitar a influência de instabilidades. Os resultados de alongamento, publicados por Pinnel e outros [44], também estão incluídos na figura. Nenhuma variação significativa nos valores de alongamento foi notada até temperaturas de tratamento térmico próximas de 550°C, em ambos os trabalhos. Em temperaturas de tratamento térmico superiores a 600°C aproximadamente, há um acréscimo nos valores de alongamento no dois trabalhos. Entretanto, no presente trabalho, o crescimento nos valores de alongamento com a temperatura de tratamento térmico ocorre continuamente até as mais altas temperaturas investigadas, enquanto que Pinnel e outros observam a presença de um pico, próximo a 750°C, nos valores de alongamento em função da temperatura de tratamento térmico.

Na figura 13 são apresentadas micrografias típicas, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, de amostras submetidas a tratamentos térmicos isocrônos na faixa de temperaturas de 550 a 850°C. A microestrutura evolui de uma situação ainda encruada (figura 13(A)), para parcialmente recristalizada (figura 13(B)) e completamente recristalizada (figura 13(C)), com crescimento de grão (figura 13(D)). Simultaneamente à alteração no grau de encruamento, observa-se a precipitação de uma segunda fase. A observação dos precipitados de amostras submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas inferiores a 550°C é dificultada devido à elevada densidade de discordâncias, como mostrado na micrografia da figura 13(A). A medida que a densidade de discordâncias diminui, com o avanço da recuperação ou recristalização em temperaturas mais elevadas, os precipitados tornam-se mais facilmente observáveis. Para ilustrar este fato, é apresentada na figura 14(A) uma micrografia da liga FeCo-2%V laminada a frio e recozida a 700°C por duas horas, onde pode-se notar a

presença dos precipitados e de discordâncias no interior de um grão. As micrografias das figuras 14(B) e 14(C) apresentam detalhes do interior do grão da figura 14(A). Nota-se que a precipitação ocorre principalmente em discordâncias livres ou associadas aos contornos de subgrão, em concordância com observações feitas por Rawlings e outros [15].

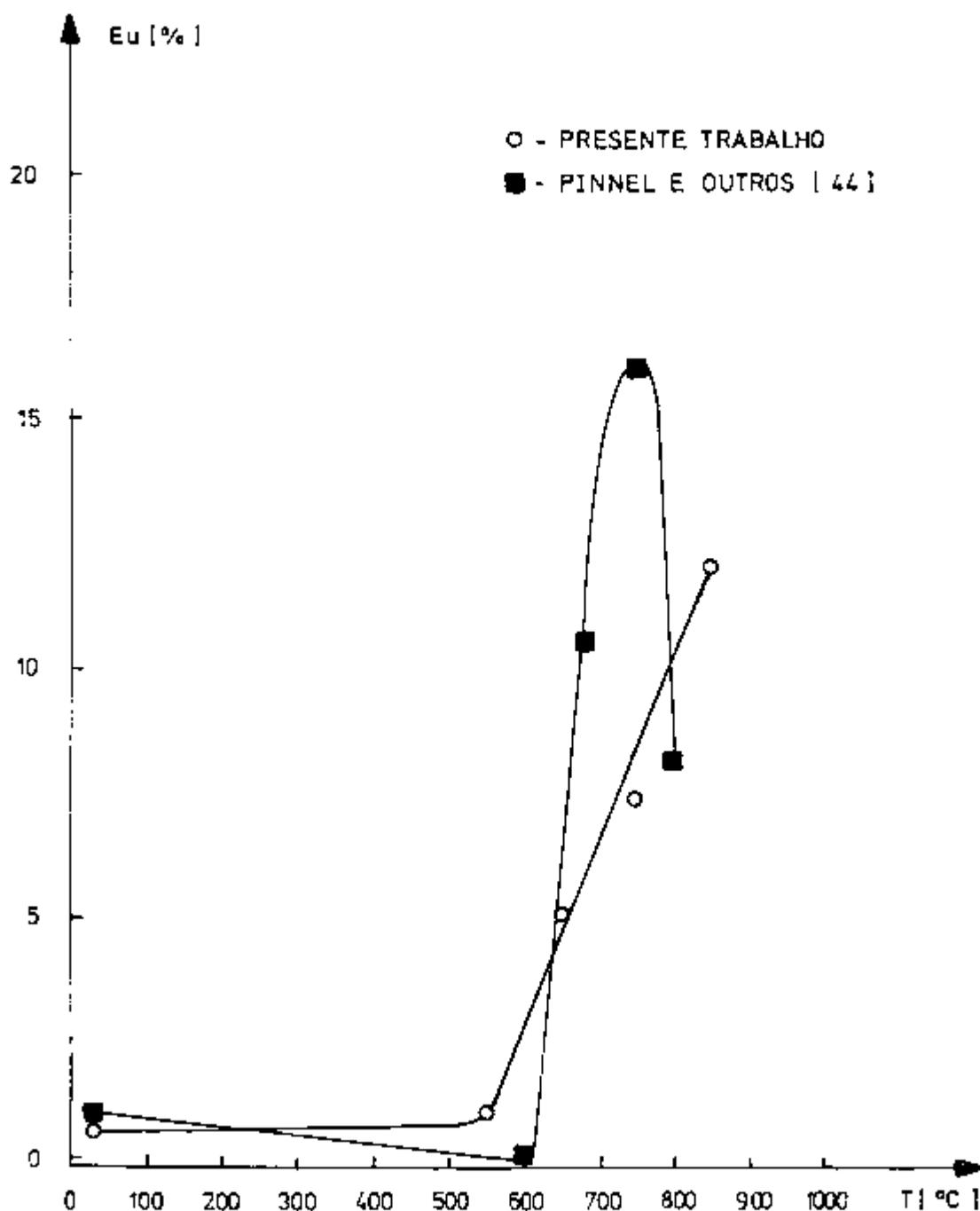


Figura 12: Alongamento uniforme (ϵ_v) em função da temperatura de tratamento térmico por duas horas da liga FeCo-2%V (presente trabalho) e FeCo-2,8%V (Pinnel e outros [44]) altamente encruadas.



13 (A)



13(B)



13(C)



13(D)

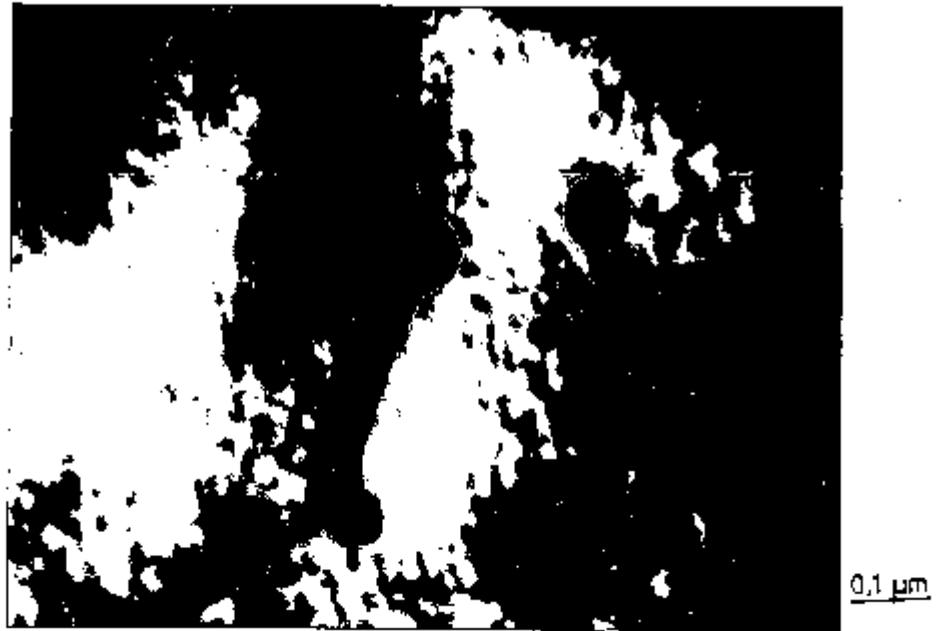
Figura 13: Micrografias típicas, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, da liga FeCo-2%V, inicialmente laminada a frio (90% R.A.), após tratamentos térmicos por duas horas a (A) 550°C, (B) 650°C, (C) 750°C e (D) 850°C. As micrografias apresentam pequenas manchas oriundas de resíduos de esmalte utilizado na preparação das amostras.



14(A)



14(B)



14(C)

Figura 14: (A) Observação de precipitados e discordâncias no interior de um grão da liga FeCo-2%V, inicialmente laminada a frio (90% R.A.), após tratamento térmico a 700°C por duas horas. (B) e (C) Detalhes da micrografia (A), mostrando a interação entre precipitados e discordâncias.

O grau de ordem a longa distância, S , foi medido após os tratamentos térmicos em temperaturas de 550, 650, 750 e 850°C por duas horas e interrompidos por resfriamento em salmoura gelada. O valor encontrado para o grau de ordem S das amostras tratadas termicamente a 750 e 850°C foi praticamente zero. Estes resultados mostram que o resfriamento em salmoura gelada a partir de 750 e 850°C foi suficiente para que a ordenação não fosse detectada dentro dos limites de sensibilidade da técnica de difração de raios-X. A manutenção do estado desordenado por meio do resfriamento em salmoura gelada foi possível, provavelmente, devido às amostras analisadas serem muito finas, aproximadamente 0,1 mm. Esta afirmação concorda com o observado por Clegg e Buckley [18] e Smith e Rawlings [24], que conseguiram manter o estado desordenado pelo resfriamento rápido de amostras com espessuras inferiores a 0,7 e 0,6 mm, respectivamente. As amostras tratadas termica-

mente a 550 e 650°C por duas horas e resfriadas também em salmoura gelada apresentaram grau de ordem S igual a 0,76 e 0,65, respectivamente. Os valores do grau de ordem de equilíbrio, obtidos experimentalmente a 550°C por *Stoloff* e *Davies* [27] e *Clegg* e *Buckley* [18] foram de 0,92 e 0,84, respectivamente. A comparação entre os resultados deste trabalho e os dos autores acima citados indica que o tratamento térmico de duas horas a 550°C, não é suficiente para se atingir o equilíbrio.

O endurecimento mecânico observado em temperaturas de tratamentos térmicos inferiores a aproximadamente 550°C, devido à precipitação da fase γ_2 , que ocorre em temperaturas de tratamento térmico abaixo da temperatura crítica de transição ordem-desordem, concorda com o sugerido por *Pinnel* e outros [42-44]. A micrografia da figura 14(C), ilustra claramente o bloqueio exercido pelos precipitados ao movimento de discordâncias, que é o responsável pelo efeito endurecedor da precipitação. O amolecimento mecânico observado em temperaturas de tratamento térmico acima de 550°C é devido à predominância da recuperação e da recristalização sobre a precipitação da fase γ_2 , como visto na figura 13.

O valor máximo do limite de escoamento e a temperatura de tratamento onde ele ocorre, para tratamentos térmicos de duas horas, apresentou ligeiras diferenças entre o presente trabalho e as investigações de *Pinnel* e outros, como visto na figura 11. Estas diferenças ocorreram devido ao maior teor de Vanádio na liga investigada por *Pinnel* e provavelmente, também em decorrência do grau de encruamento inicial do material tratado por *Pinnel* ser ligeiramente superior ao deste trabalho. Na prática, estas diferenças implicaram num leve deslocamento para cima e para a direita da curva de limite de escoamento (0,2%) em função da temperatura para tratamentos de duas horas, obtida por *Pinnel* em relação à obtida no presente trabalho.

Numa comparação entre as figuras 11 e 12, nota-se um comportamento diferente em relação às curvas de limite de resistência e alongamento entre o presente trabalho e o publicado por *Pinnel*. No trabalho de *Pinnel* ocorre um pico no valor do alongamento em função da temperatura para tratamentos térmicos de duas horas, enquanto que no presente trabalho,

este pico não ocorre. Este fato pode ser explicado como resultante das diferentes taxas de resfriamento empregadas nos dois trabalhos ao final do tratamento térmico: no presente trabalho a estrutura desordenada foi mantida pelo resfriamento rápido (salmoura gelada) a partir de temperaturas de tratamento térmico acima da temperatura crítica de transição ordem-desordem, ao passo que no trabalho de Pinnel a liga foi resfriada lentamente no forno, ocasionando um elevado grau de ordem. O aumento no grau de ordem pode ser responsável pela fragilização, o que explicaria a queda nos valores de alongamento, observados por Pinnel e outros, após tratamentos térmicos em temperaturas superiores à T_c .

As curvas de primeira imantação das amostras submetidas a tratamentos térmicos idênticos aos citados anteriormente são apresentadas na figura 15. Uma explicação para os efeitos dos tratamentos térmicos na forma da curva de primeira imantação é bastante dificultada, dada a grande complexidade dos fenômenos envolvidos [55, 56]. Para intensidades de campo bem pequenas, de 0 a 10 A/m, a magnetização (imantação) é devida aos movimentos reversíveis e localizados das paredes de Bloch. Estes movimentos são fortemente dependentes do grau de ordem, isto é, quanto maior for o grau de ordem à longa distância, menor será a mobilidade das paredes de Bloch e, conseqüentemente, menor será a permeabilidade inicial. A presença tanto de um certo grau de encruamento como de precipitados atua no sentido de diminuir também a permeabilidade inicial. Para intensidades de campo intermediárias, de 10 a 2000 A/m, a magnetização é resultante do movimento reversível, à longa distância, das paredes de Bloch. A mobilidade das paredes nesta região será tanto maior quanto menor for a densidade de obstáculos enfrentados (precipitados, discordâncias, etc.) e quanto maior for o grau de ordem. Para intensidades de campo elevadas, acima de 2000 A/m, a magnetização total é resultante da rotação da magnetização. De um modo geral, o avanço da ordenação tende a tornar mais fácil a rotação da magnetização. Os efeitos da presença de um alto grau de encruamento e da precipitação sobre a rotação são pouco conhecidos.

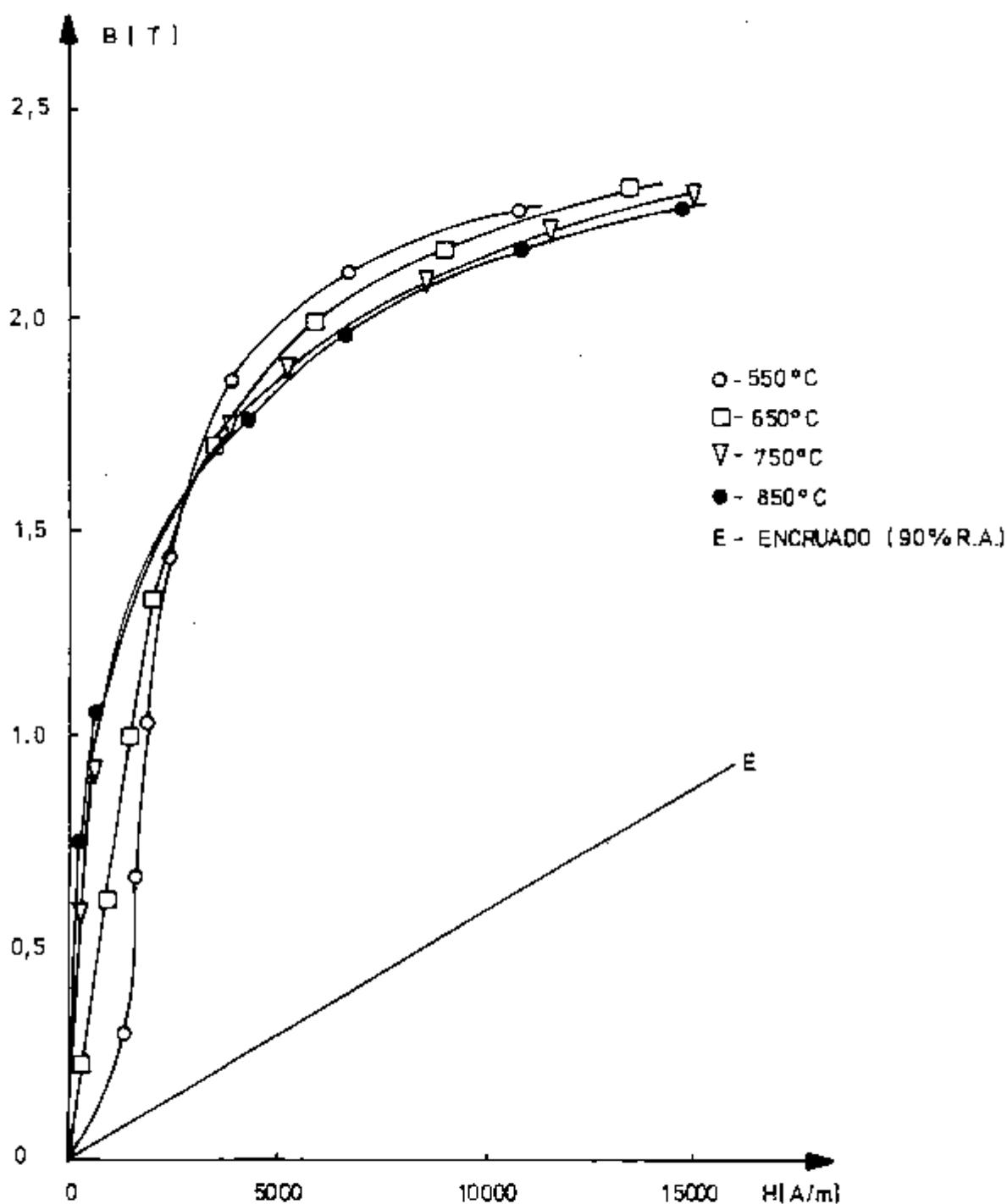


Figura 15: Curvas de primeira imantação da liga FeCo-2%V, inicialmente laminada a frio (90% R. A.), após tratamentos térmicos na faixa de temperaturas de 550 a 850°C por duas horas e resfriadas em salmoura gelada.

As curvas de primeira imantação apresentadas na figura 15, em sua parte inicial, parecem indicar a ação conjugada das diversas variáveis microestruturais sobre a magnetização. Assim, quanto maiores forem o grau de encruamento e o grau de ordem presentes na liga, menor será a permeabilidade inicial e, portanto, as curvas se afastam do eixo das ordenadas. A influência da precipitação, entretanto, não fica de todo evidente. Por outro lado, na região da magnetização, a variável microestrutural que mais fortemente atua sobre a magnetização parece ser o grau de ordem; pois, uma amostra tratada a 550°C por 2 horas, com a recristalização apenas se iniciando e com um grande número de precipitados finos, mas com um grau de ordem S igual a 0,76 é bem mais mole magneticamente, nesta região, do que a amostra tratada a 850°C por 2 horas, que se encontra completamente recristalizada com grãos grosseiros mas totalmente desordenada.

Na literatura, citada anteriormente, há vários pontos ainda não esclarecidos, relacionados à variação das propriedades mecânicas e magnéticas com a ordenação da liga FeCo-2%V. A maioria dos autores atribue à ordenação a fragilização, expressa em queda de ductilidade, da liga FeCo-2%V. Outros autores também observam uma diminuição no limite de escoamento em decorrência do avanço da ordenação [27-30]. A interrelação entre as propriedades magnéticas e a ordenação, praticamente, não foi objeto de investigação detalhada, pelo que se pode constatar da literatura disponível. Devido a este fato, buscou-se analisar isoladamente a influência da ordenação nas propriedades mecânicas e magnéticas da liga FeCo-2%V.

Amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a 850°C por duas horas e interrompidos por resfriamento com taxas variáveis a fim de determinar os efeitos de diferentes graus de ordem a longa distância, S , nas propriedades mecânicas e magnéticas da liga. Os resfriamentos utilizados foram salmoura gelada, ar, câmara fria do forno de batelada e forno, com taxas de resfriamento medidas entre 850 e 200°C como sendo da ordem de 10^6 , 10^5 , 10^3 e 10^2 °C/h, respectivamente. Os graus de ordem a longa distância das amostras tratadas nestas condições foram para os resfriamentos em salmoura gelada, ar, câmara fria e forno, zero, 0,61, 0,76 e 0,90, respectivamente.

Na figura 16 é apresentada uma curva indicando a variação do limite de escoamento, do limite de resistência e do alongamento uniforme em função do logaritmo da taxa de resfriamento após o tratamento térmico a 850°C por duas horas. Verifica-se um comportamento linear e crescente dos limites de escoamento e resistência e do alongamento com o logaritmo da taxa de resfriamento. Isto indica que a fragilização da liga FeCo-2%V pode ter ocorrido em decorrência do avanço da ordenação, pois a única variável nos tratamentos térmicos foi a taxa de resfriamento e, portanto, o grau de ordem presente na amostra ao final do resfriamento. Os parâmetros: limite de resistência e alongamento da amostra resfriada ao ar apresentaram valores abaixo do esperado, fazendo com que os pontos correspondentes se localizassem fora das curvas. Isto pode ser explicado pelo fato de o resfriamento ao ar a partir de 850°C ter criado instabilidades associadas à oxidação do corpo de prova de tração que ocasionou sua ruptura prematura. Os outros resfriamentos foram feitos em presença de atmosfera protetora de Argônio e, portanto, este problema não ocorreu.

Na figura 17 são apresentadas as curvas de primeira imantação com taxa de resfriamento variável citado acima. Nota-se que os tratamentos térmicos com taxas de resfriamentos menores e, conseqüentemente, maior grau de ordem S, apresentaram melhores características magnéticas moles. Esta observação vem confirmar a suposição feita anteriormente, na qual a ordenação teria uma forte influência na região de rotação da magnetização. Nota-se também, nas curvas da figura 17, que o avanço da ordenação favorece, além da rotação da magnetização, o movimento irreversível das paredes de Bloch para intensidade de campo intermediárias (10 a 2000 A/m).

Os resultados mecânicos e magnéticos obtidos em tratamentos isócronos permitiram conhecer, de um modo geral, as alterações microestruturais ocorridas e seus efeitos sobre as propriedades mecânicas e magnéticas da liga FeCo-2%V. De modo a obter resultados mecânicos e magnéticos estimativos de uma forma rápida, foram plotadas curvas que relacionam os valores de limite de escoamento com a força coercitiva e com a microdureza. Estas curvas são apresentadas nas figuras 18 e 19. Os dados de microdureza e de limite de escoamento mostram que estes parâmetros mecânicos têm uma mesma tendência de comporta-

mento. Uma tendência similar de comportamento na mesma direção pode ser notada também entre as propriedades mecânicas e magnéticas da liga, isto é, um amolecimento (ou endurecimento) magnético implica em amolecimento (ou endurecimento) mecânico.

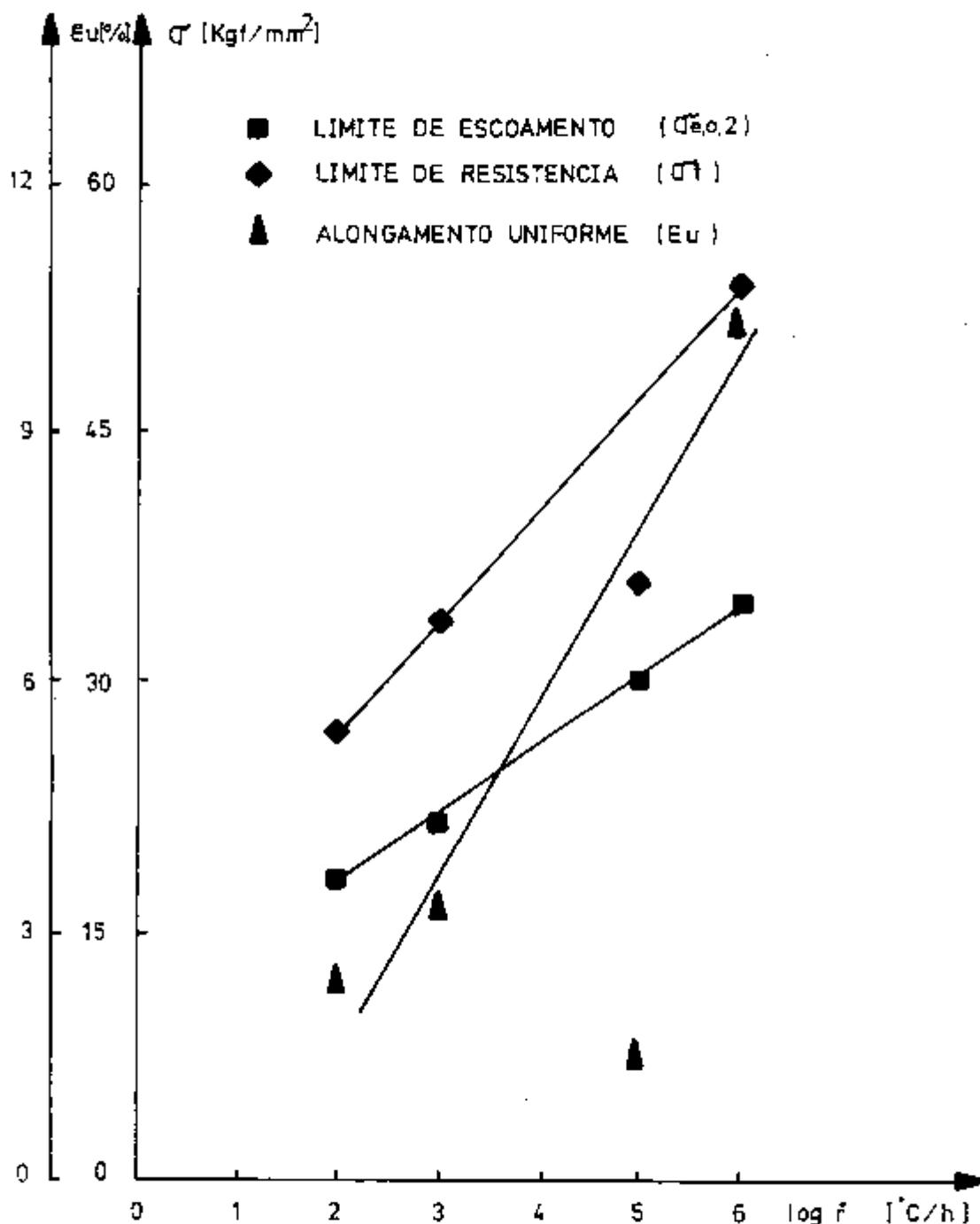


Figura 16: Variação do limite de escoamento ($\sigma_{0.2}$), limite de resistência (σ_e) e alongamento uniforme (ϵ_u) com o logaritmo das taxas de resfriamento após tratamento térmico a 850°C por 2 horas.

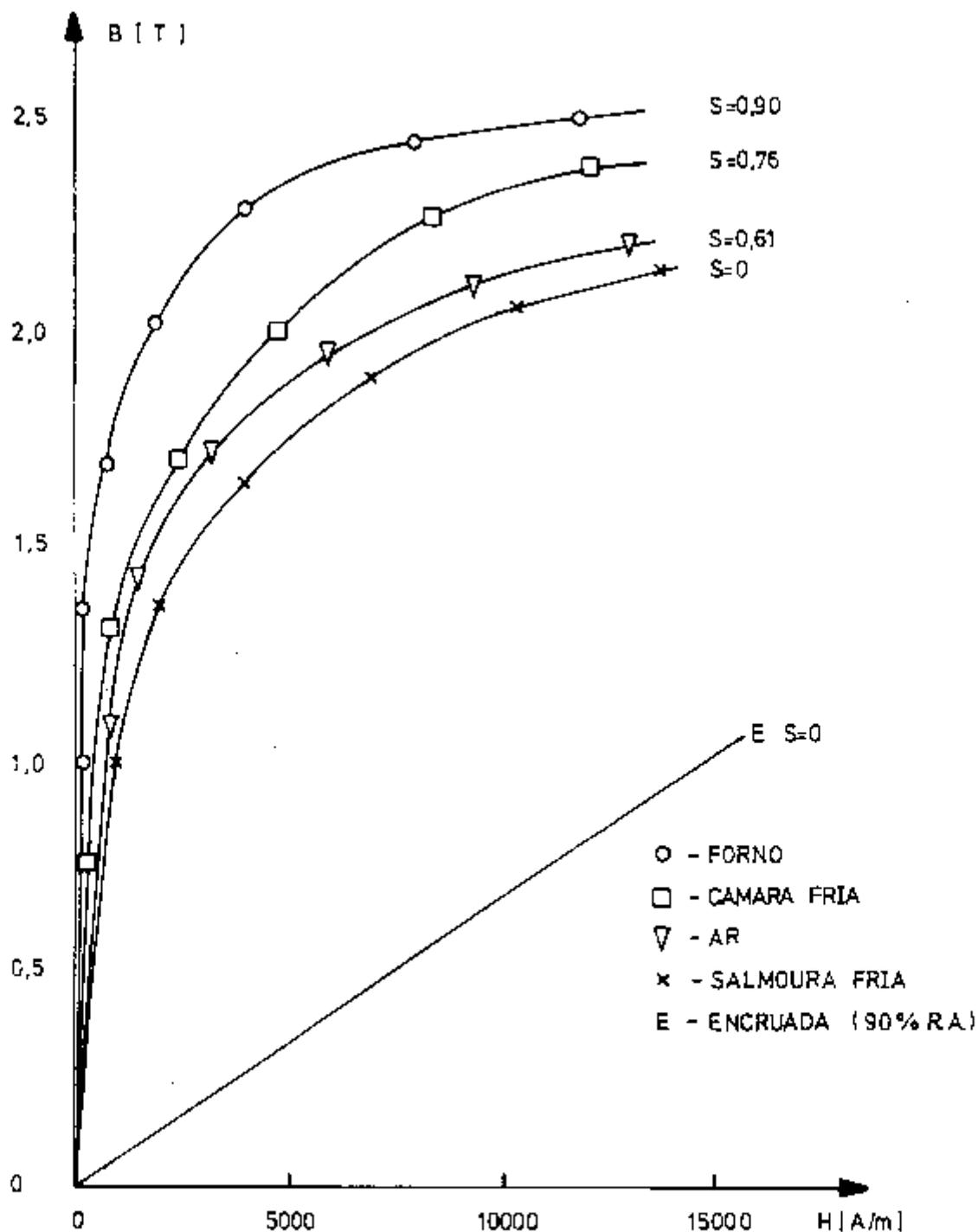


Figura 17: Curvas de primeira imantação da liga FeCo-2%V, inicialmente laminada a frio (90% R.A.), após tratamentos térmicos a 850°C por duas horas e com taxa de resfriamento variável.

Estes fatos induzem a se pensar na existência de correlações matemáticas entre estes diversos parâmetros. Tais correlações são de grande utilidade, por exemplo em Contrôlo de Qualidade, quando se deseja um contrôlo rápido de uma determinada propriedade cuja medida é difícil e demorada na prática. Com isto em mente, buscou-se verificar a existência de correlações entre os diversos parâmetros.

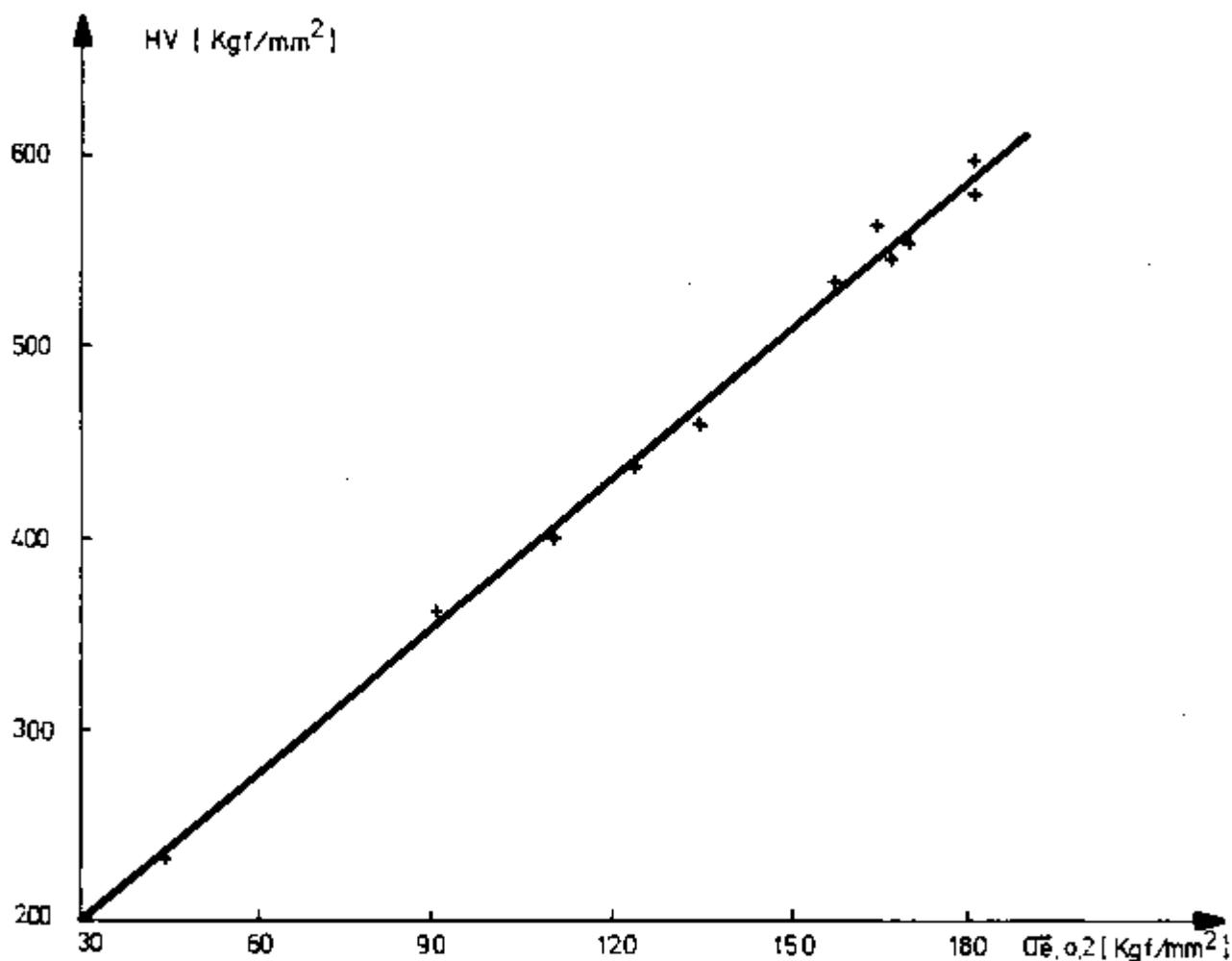
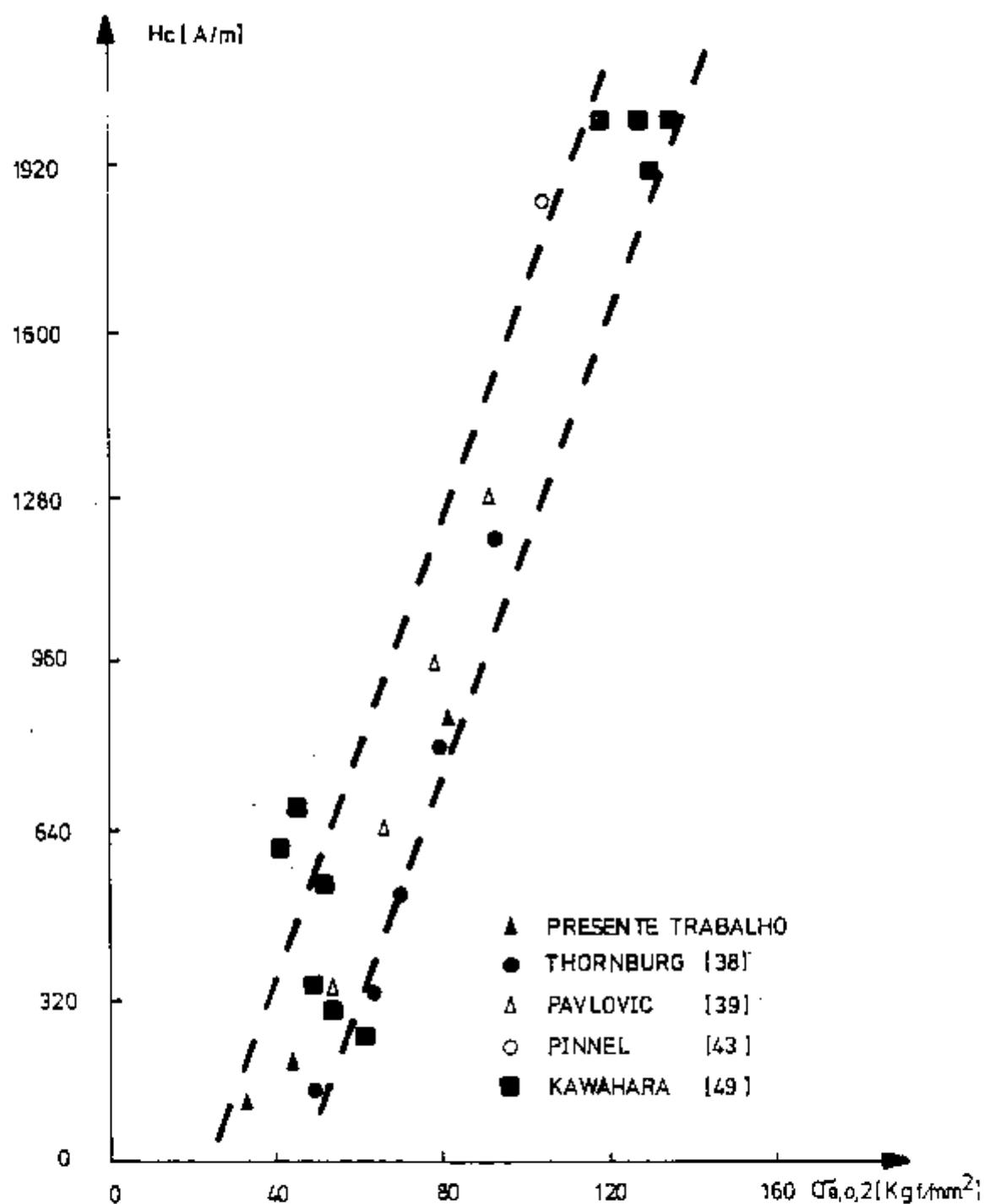


Figura 18: Correlação entre as medidas de microdureza Vickers (HV) e os valores de limite de escoamento ($\sigma_{e,0,2}$), obtidos em ensaios de tração, de amostras da liga FeCo-2%V.



O gráfico da figura 18 mostra que existe uma relação linear entre os valores de limite de escoamento, obtidos em ensaios de tração, com os valores de microdureza da liga FeCo-2%V. A equação aproximada desta relação é $HV = 2,55.\sigma_{e,0,2} + 125$. O gráfico da figura 19 mostra que os valores do limite de escoamento e do campo coercitivo estão também linearmente relacionados dentro de uma determinada faixa. Para a elaboração deste gráfico foram utilizados quatro pontos de campo coercitivo obtidos no presente trabalho e os demais pontos foram retirados da literatura disponível. A determinação dos valores de campo coercitivo do presente trabalho foi feita somente em quatro tratamentos térmicos devido à limitação do campo aplicado pelo equipamento utilizado. Isto significa que o campo necessário para a saturação magnética, na maioria dos casos, não foi alcançado, inviabilizando a determinação do campo coercitivo. A equação média da reta pertencente à faixa linear relacionando o limite de escoamento e o campo coercitivo é $HV = 21,68.\sigma_{e,0,2} - 777$. Com o uso destas correlações, ou destes gráficos, com uma simples medida de microdureza é possível se estimar com razoável segurança o valor de limite de escoamento e do campo coercitivo.

Uma vez situada a faixa de temperaturas onde as transformações de fase ocorrem e investigado os seus efeitos no comportamento mecânico e magnético da liga FeCo-2%V na condição encruada, foi feito um estudo mais aprofundado da precipitação da fase γ_2 e da transformação ordem-desordem. Para tanto, foram executados tratamentos térmicos isotérmicos na faixa de temperaturas de 450 a 600°C, cujos resultados são discutidos a seguir.

III.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS ISOTÉRMICOS

III.2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

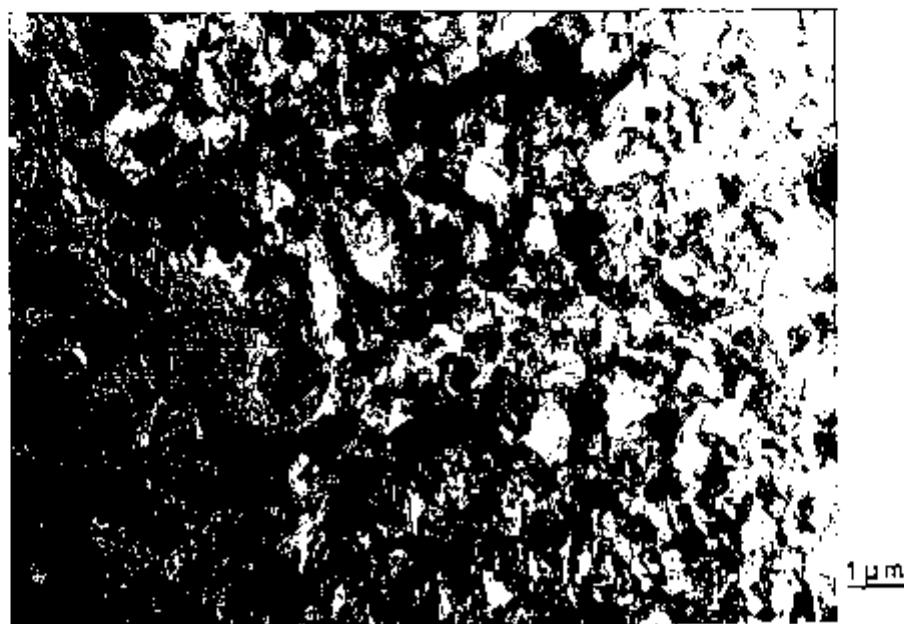
Os tratamentos térmicos isotérmicos foram executados nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C e tempo de tratamento variando de 10s a 20hs, nas amostras de FeCo-2%V altamente encruadas. Foram feitas medidas de microdureza para análise da cinética de precipitação, determinação do grau de ordem para análise da cinética da transformação ordem-desordem

e análise microestrutural com identificação da fase precipitada. Os resultados destas análises são descritos a seguir.

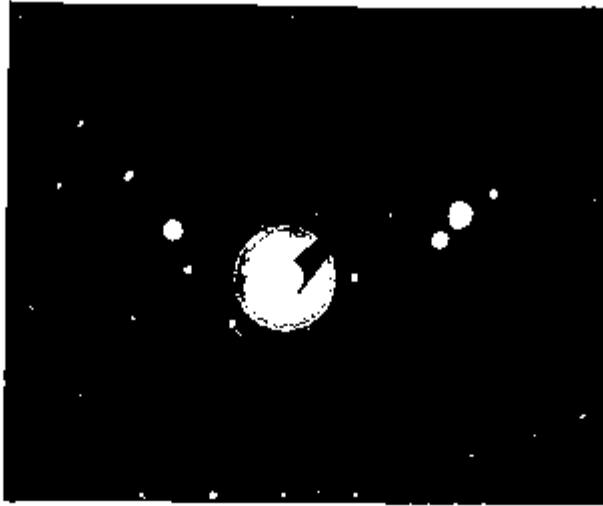
III.2.2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A evolução da microestrutura das amostras tratadas a 550°C por 6×10^2 s (10min), $3,6 \times 10^3$ s (1 hora), $7,2 \times 10^3$ s (2 horas) e $7,2 \times 10^4$ s (20 horas) é apresentada nas figuras 20 a 23. A figura 20 (A) representa uma micrografia típica de uma lâmina fina da amostra tratada a 550°C por 10 minutos, observada no microscópio eletrônico de transmissão. Nota-se a presença de uma área com alta densidade de discordâncias, com pequenas células livres de discordâncias começando a se desenvolver. O estado geral da amostra evidencia uma condição bastante encruada.

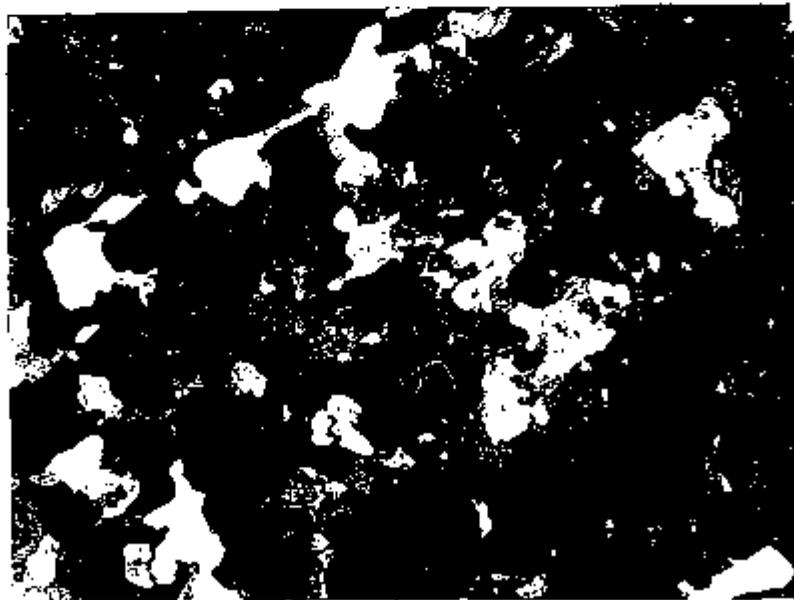
Na figura 21 é apresentada uma micrografia típica da amostra tratada a 550°C por 1 hora. Nota-se a presença de núcleos de recristalização, com a estrutura de discordâncias em recuperação (células incipientes). A figura 22 corresponde a microestrutura da amostra tratada a 550°C por 2 horas. A diferença em relação a amostra tratada por 1 hora na mesma temperatura é somente uma pequena evolução da recuperação, com mais núcleos recristalizados se formando.



20(A)



20(B)



1 μ m

20(C)

Figura 20:(A) Micrografia típica de uma lâmina fina da amostra tratada termicamente a 550°C por 10 minutos. (B) Padrão de difração eletrônica desta amostra. (C) Campo escuro feito com parte do primeiro anel do padrão de difração eletrônica desta amostra.

Na figura 23 observa-se a microestrutura da amostra tratada a 550°C por 20 horas. A recuperação está praticamente terminada, evidenciando uma estrutura de grãos finos em algumas áreas e uma estrutura celular em outras. A recristalização se sobrepõe à recuperação, ocorrendo o surgimento de um grande número de grãos finos recristalizados de $0,6$ a $0,8 \mu\text{m}$. Nota-se também, nesta micrografia, a presença de precipitados com tamanho aproximado variando de $0,03$ a $0,12 \mu\text{m}$.



Figura 21: Micrografia típica da amostra tratada termicamente a 550°C por 1h.

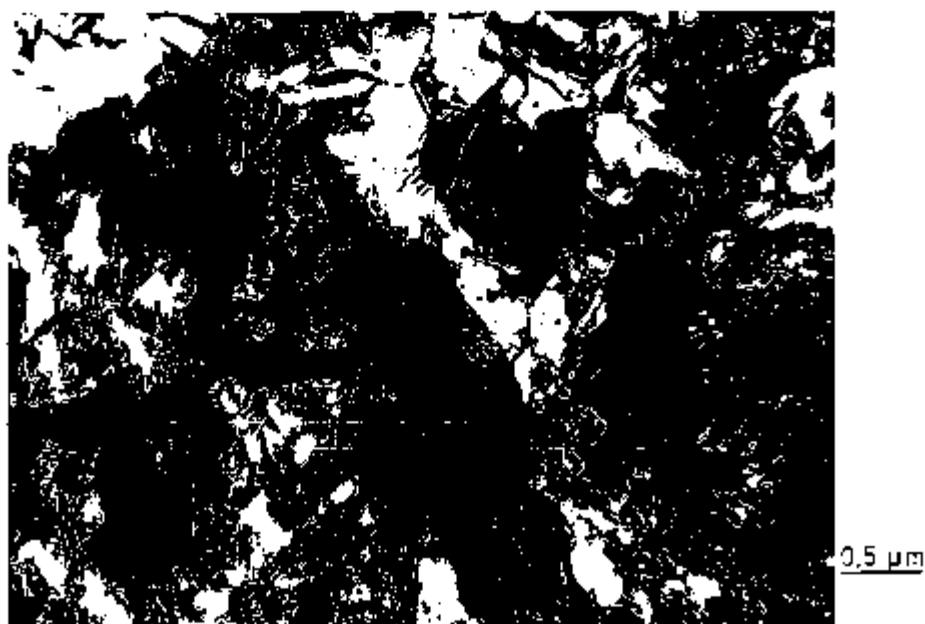


Figura 22: Micrografia típica da amostra tratada termicamente a 550°C por 2hs.

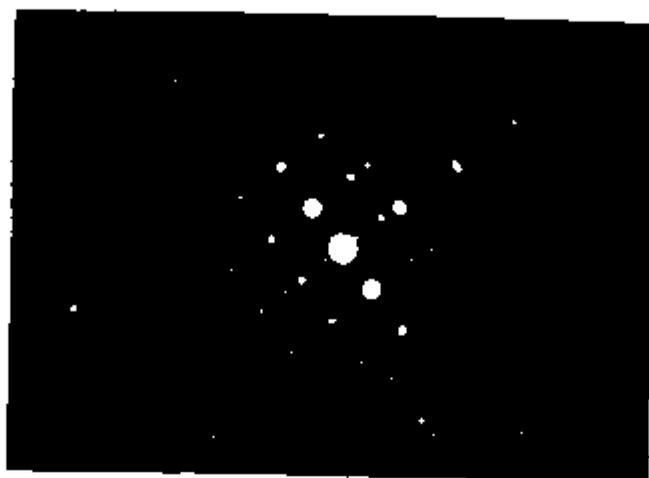


Figura 23: Micrografia típica da amostra tratada termicamente a 550°C por 20hs.

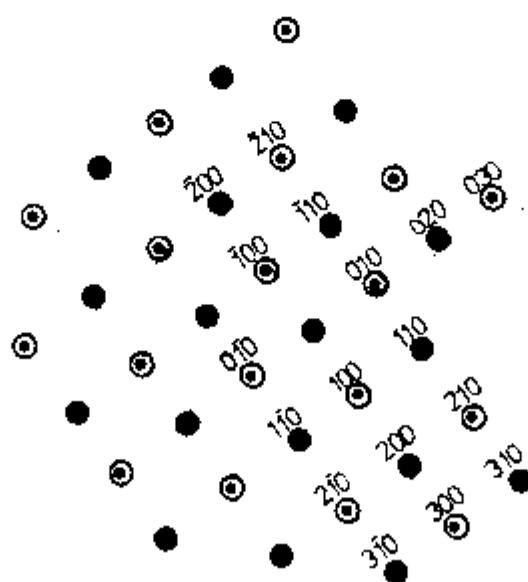
O padrão de difração eletrônica da amostra da figura 20 (A) é apresentado na figura 20 (B). A micrografia em campo escuro feita com parte do primeiro anel do padrão da figura 20 (B) é mostrada na figura 20 (C), evidenciando a presença de bandas de cisalhamento, onde ocorre a nucleação de novos grãos. Como o campo escuro é feito com parte do primeiro anel, nem todos os núcleos são visíveis. Em um destes núcleos visíveis foi feito um padrão de difração que é apresentado na figura 24 (A). A indexação deste padrão de difração, mostrada na figura 24(B), indica que estes núcleos são regiões com estrutura ordenada do tipo B2. Na figura podemos observar que temos reflexões da estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) e reflexões de superrêde. Se a estrutura fosse cúbica de corpo centrado (ccc), as reflexões seriam somente as que apresentassem a soma dos índices de Miller, $h + k + l$, par. Como pode-se observar na figura 24, existem reflexões de planos h, k, l , característicos da estrutura ordenada B2.

Estes pequenos grãos ordenados, mostrados na figura 20, apresentam uma baixa densidade de discordâncias no seu interior, têm tamanho inferior a 0,5 μm e são separados por contornos de alto ângulo, que pode ser confirmado pelo aspecto policristalino da figura de difração. No interior de alguns dos

grãos ordenados, observados em campo escuro, ocasionalmente pode ser visto o contraste característico dos contornos antifase. Isto indica que estes novos grãos recristalizados e ordenados consistem de um arranjo de domínios antifase colunares de tamanho aproximado de 150 Å. Deve-se lembrar aqui a grande dificuldade de se orientar convenientemente a lâmina fina devido à forte interação entre o magnetismo da amostra e o feixe eletrônico.



(A)



⊙ - REFLEXÕES DE SUPERRÊDE

● - REFLEXÕES CCC

(B)

Figura 24: (A) Padrão de difração eletrônico de um núcleo ordenado na amostra da figura 20. (B) indexação deste padrão de difração, mostrando as raiais da estrutura ordenada B2.

O surgimento destes novos grãos, livres de deformação e ordenados, é essencialmente o resultado de um processo de recristalização que se desenvolve em temperaturas inferiores às observadas na recristalização convencional. Trata-se, isto sim, de uma recristalização induzida pela ordenação do material encruado. A recristalização induzida pela ordenação de um material encruado já foi observada, na liga FeCo-0,4%Cr, por Rajkovic e Buckley [21]. O material estudado por estes autores tinha um grau de encruamento de 50% e a recristalização induzida por ordenação ocorria na faixa de temperaturas entre 250 e 475°C. Entretanto, este tipo de fenômeno não tinha sido observado, até o presente, na liga FeCo-2%V.

III.2.3. IDENTIFICAÇÃO DO PRECIPITADO

A identificação da fase precipitada na liga FeCo-2%V é extremamente dificultada devido ao magnetismo da amostra e a complexidade da microestrutura, tanto nas amostras encruadas como recristalizadas. Nestes casos, a utilização conjunta de observações de lâminas finas e de réplicas de extração de precipitados, facilita enormemente a análise da microestrutura. Para melhor identificação e análise dos precipitados, optou-se pela observação de lâminas finas e réplicas de amostras do tratamento térmico a 600°C por 18 horas. A observação em réplicas de extração permite eliminar o efeito da matriz, principalmente na análise do padrão de difração.

Na figura 25 (A) é mostrada a micrografia obtida da réplica extraída da amostra tratada termicamente a 600°C por 18 horas, mostrando a presença de precipitados presos na réplica de carbono. Detalhes desta réplica são mostrados na figura 25 (B). O tamanho máximo encontrado para o precipitado foi de 0,4 µm. De uma forma geral, na observação da réplica é possível notar o contraste entre os grãos originários da matriz no filme de carbono, o que permite dizer que os precipitados mais finos parecem estar no interior dos grãos, enquanto que os mais grosseiros se localizam nos contornos dos grãos.

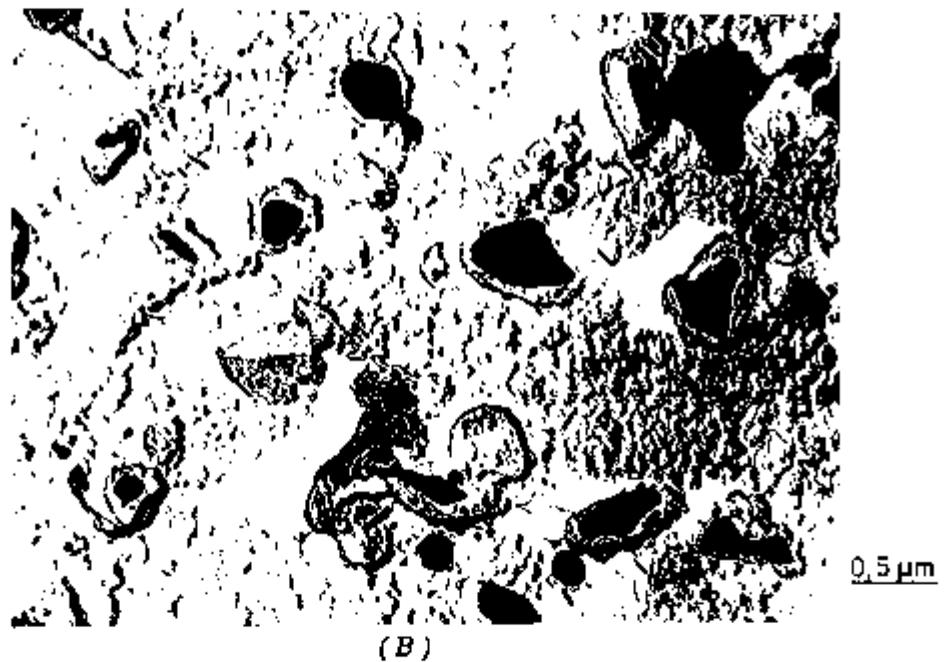
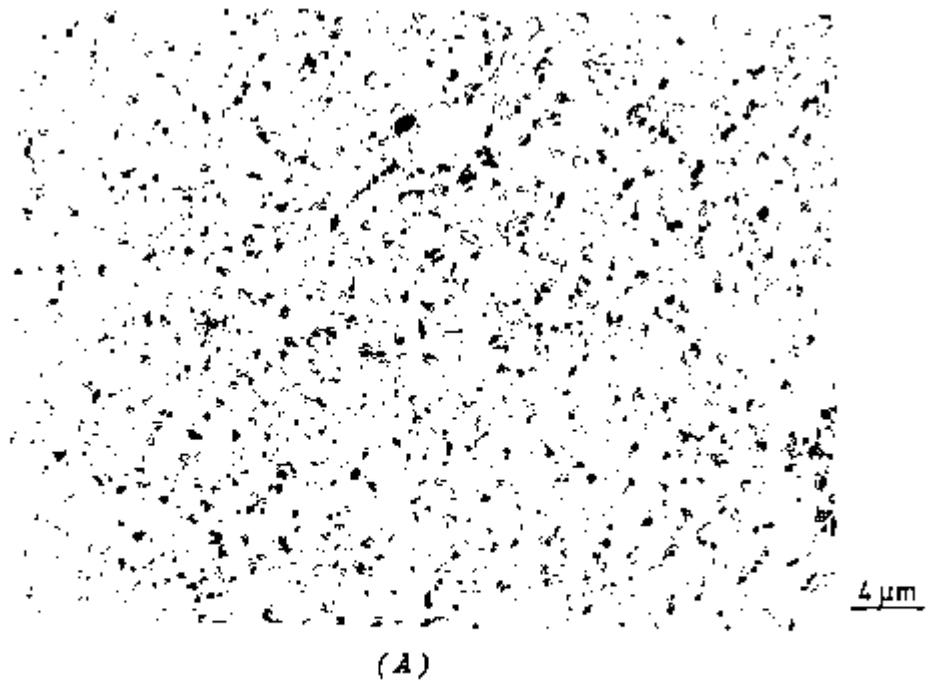


Figura 25:(A) Micrografia de uma réplica de extração de precipitados da amostra tratada a 600°C por 18 horas. (B) Detalhes da réplica.

O padrão de difração da réplica da figura 25 é apresentado na figura 26, onde pode-se analisar os anéis resultantes da difração eletrônica. A indexação dos anéis de difração eletrônica evidenciam uma estrutura ordenada do tipo Ll_2 para o precipitado. Isto é notado devido ao primeiro anel visível a partir do centro corresponder à raia (110), que não

deveria aparecer se a estrutura fosse cúbica de face centrada (cfc). As intensidades de difração de algumas raias da estrutura ordenada são baixas e, portanto, não aparecem no padrão de difração da figura 26. No caso da raia (100), além da intensidade de difração ser baixa, a proximidade da região central de alta luminosidade impede sua visualização. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Rawlings e outros [15] na identificação da estrutura do precipitado e em discordância com os trabalhos de Fiedler e Davies [14] e Pinnel e outros [12, 13], que identificaram a estrutura como cúbica de face centrada (cfc).

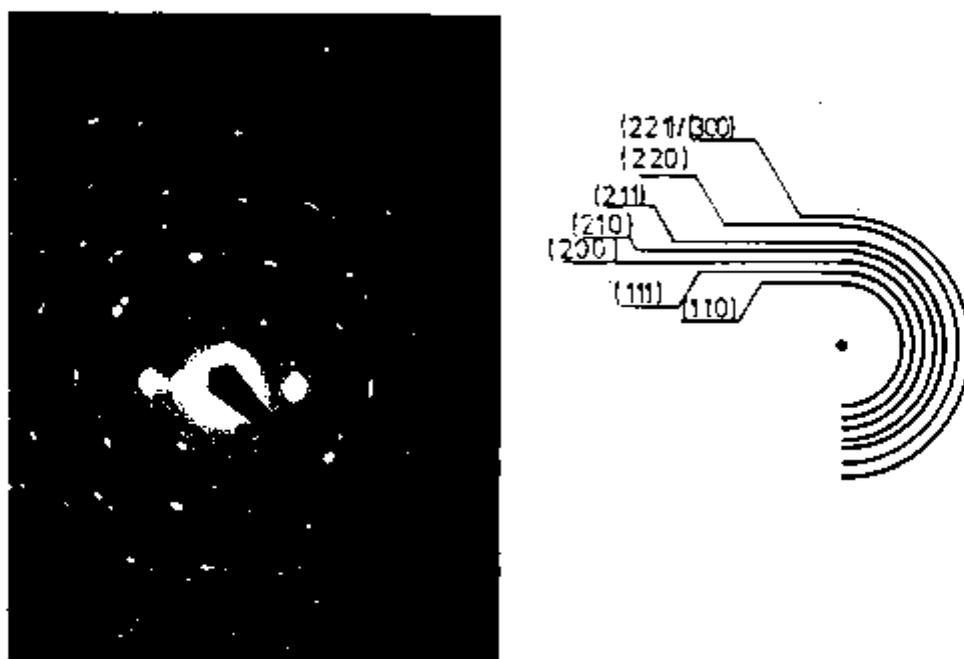


Figura 26: Padrão de difração eletrônico da réplica da amostra da figura 25, mostrando as raias mais intensas do precipitado.

A comparação entre as micrografias das réplicas e das folhas finas permite a localização da fase precipitada na amostra. Na figura 27 é apresentado o padrão de difração eletrônico da amostra tratada termicamente a 600°C por 18 horas. A imagem em campo escuro foi feita a partir de parte do primeiro anel de difração, correspondente à raia (110). Esta imagem em campo escuro é mostrada na figura 28, com a seta indicando um precipitado de aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$ em contraste num contorno de grão. Esta observação confirma o visto nas réplicas, na qual os precipitados maiores pareciam estar nos contornos dos grãos.



Figura 27: Padrão de difração eletrônica da lâmina fina de uma amostra tratada termicamente a 600°C por 18 horas.



Figura 28: Micrografia em campo escuro feita com parte do anel de difração da raia (110), da amostra tratada termicamente a 600°C por 18 horas, com a seta indicando a presença de um precipitado em contôrno de grão.

Da mesma forma como foi feito para a amostra anterior, é apresentada na figura 29 uma imagem em campo escuro da amostra tratada termicamente a 550°C por 10 minutos. Nota-se a presença de pequenos pontos brancos correspondentes a precipitados finos com a mesma orientação, de acordo com a parte do anel de difração na qual foi feita a imagem. O tamanho médio dos precipitados é de aproximadamente 0,02 μm . A mancha branca maior na parte superior da fotomicrografia corresponde a um artefato da amostra. A imagem em campo escuro está levemente distorcida devido ao elevado aumento e ao magnetismo da amostra que desloca o feixe eletrônico. A grande quantidade de precipitados presentes na amostra está de acordo com os resultados de resistência mecânica que apresentam valores elevados, próximos deste tempo de tratamento térmico a 550°C, confirmando o endurecimento mecânico em decorrência da fina precipitação da fase γ_2 .



Figura 29: Imagem em campo escuro da amostra tratada termicamente a 550°C por 10 minutos, mostrando precipitados finos em contraste.

III.2.4. CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DA FASE γ_2

Os tratamentos térmicos isotérmicos foram executados nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C e tempo de tratamento variando de 10 s a 20 hs ($7,2 \times 10^4$ s), em amostras de FeCo-2%V altamente encruadas. Os resultados de microdureza são apresentados na figura 30, mostrando um endurecimento mecânico para tempos curtos de tratamento térmico em todas as temperaturas analisadas, em decorrência da precipitação da fase γ_2 . Em tempos de tratamento térmico mais longos, há um decréscimo acentuado de microdureza para a temperatura de 600°C, devido, provavelmente, a ação conjugada da recuperação, recristalização e coalescimento dos precipitados. Em temperaturas de tratamento térmico de 450, 500 e 550°C, o decréscimo de microdureza é mais brando para tempos mais longos de tratamento.

Os tempos de tratamento térmico necessários para se atingir o máximo valor de microdureza para temperatura de 450, 500, 550 e 600°C são aproximadamente $3,6 \times 10^3$ s (1h), $1,2 \times 10^3$ s (20 min), $4,2 \times 10^2$ s (7 min) e $1,2 \times 10^3$ s (20 min), respectivamente. Os tempos envolvidos para se atingir os máximos valores de microdureza, obtidos neste trabalho, podem ser usados na construção de um diagrama TTT para a precipitação da fase γ_2 , como apresentado na figura 31. Neste diagrama estão também incluídos as curvas obtidas por Rawlings e outros [15], representando o início da precipitação para o material recozido e desordenado, e para o material encruado, com redução em área de 25 a 50%. As curvas apresentadas por Rawlings foram obtidas a partir do acompanhamento da precipitação por meio de observações da microestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A figura ilustra claramente que as curvas TTT do material encruado têm forma similar à do material recozido e desordenado, mas deslocadas para tempos menores. Por exemplo, Rawlings e outros observaram que a "ponta do nariz" da curva do material recozido e desordenado envolve um tempo de tratamento de 5×10^5 s (=140hs) para o início da precipitação, enquanto que neste trabalho, para um grau de encruamento de 90%, o tempo de tratamento para o término da precipitação (máximo valor de microdureza) é de aproximadamente 4×10^2 s (7 min).

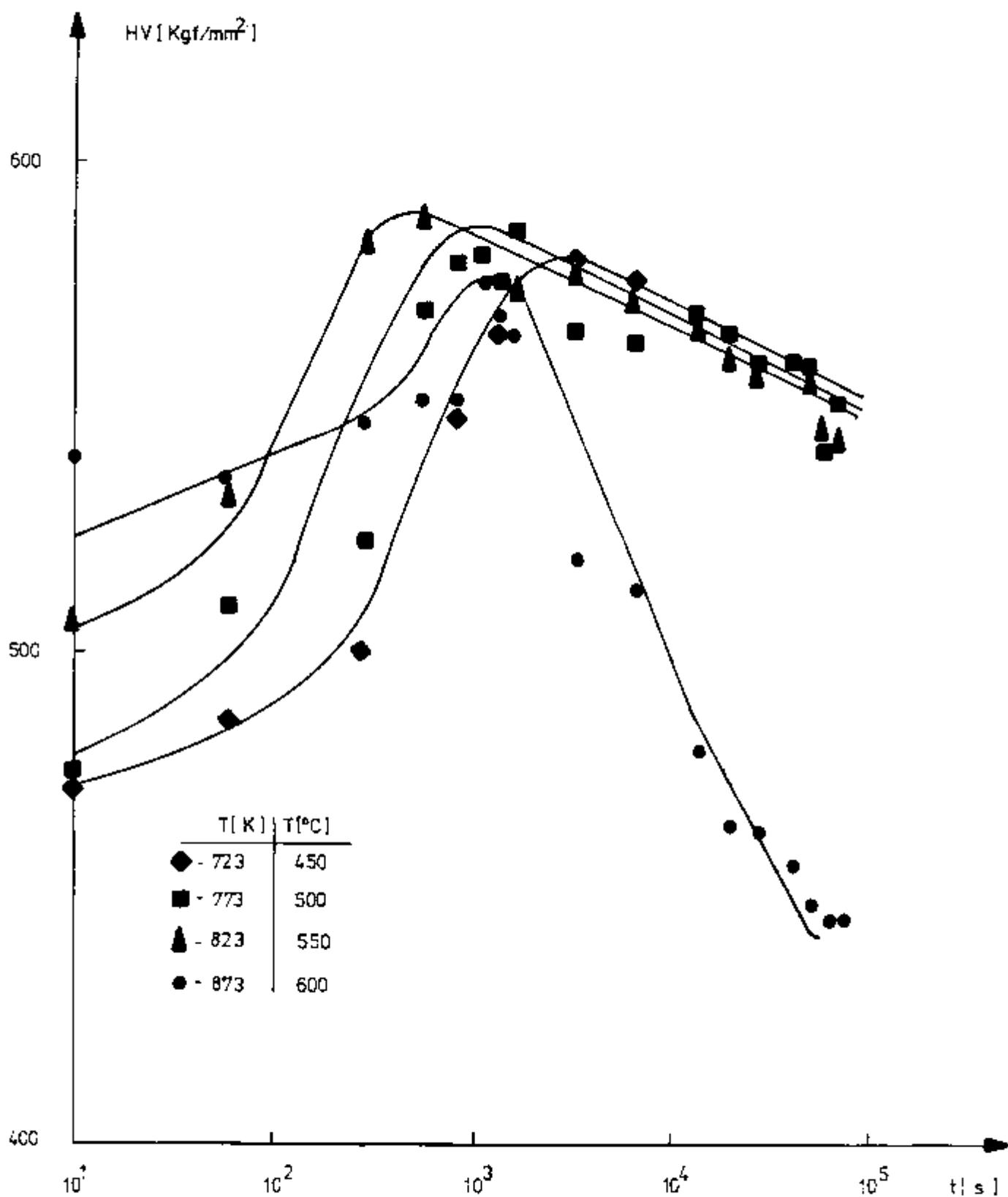


Figura 30: Variação das medidas de microdureza em função do tempo de tratamento térmico nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C.

Comparando-se as curvas da figura 31, obtidas para os graus de encruamento de 90% (presente trabalho) e 25 e 50% (Rawlings), fica evidente que quanto maior o grau de deformação a que foi submetido o material, mais rápida será a cinética de precipitação. O fato das curvas correspondentes a 25 e 50% de encruamento, obtidas por Rawlings e outros, estarem pouco espaçadas com relação à curva obtida neste trabalho, para o grau de encruamento de 90%, poderia ser atribuído à precisão da técnica utilizada na construção das curvas. Rawlings e outros, como citado anteriormente, levantaram as curvas TTT a partir da observação da precipitação por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A experiência adquirida neste trabalho evidenciou que quanto maior o grau de deformação sofrido pelo material, maior será a dificuldade de se observar os precipitados devido à elevada densidade de discordâncias presente e ao magnetismo da amostra. É bem possível que a precipitação de γ_2 esteja ocorrendo em tempos muito menores do que os indicados pela curva TTT de Rawlings, devido às dificuldades com a observação por Microscopia Eletrônica de Transmissão destas amostras. Neste aspecto, o acompanhamento da precipitação a partir de uma propriedade que é sensível à transformação, neste caso a microdureza, conjugada com observações da microestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão, usando tanto lâminas finas como réplicas de extração, é um procedimento mais seguro no que diz respeito à existência ou não do precipitado.

O tempo para se atingir o máximo valor de microdureza, citado acima, pode ser utilizado como o tempo do final da precipitação e início do coalescimento. Contudo esta hipótese pode ser questionada devido ao fato da recuperação e da recristalização estarem ocorrendo nesta faixa de temperaturas. Porém, como os tempos para precipitação são curtos (máximo 1h), pode-se assumir que a contribuição destes processos seja desprezível, sem perda de generalidade. Deve-se ressaltar que, como a cinética de precipitação é extremamente rápida no material aqui utilizado (90% R.A.), as medidas de microdureza em tempos de tratamentos térmicos muito curtos ($t < 10s$) são quase impraticáveis com o uso do forno disponível. Portanto, tais medidas não foram, conseqüentemente, tentadas.

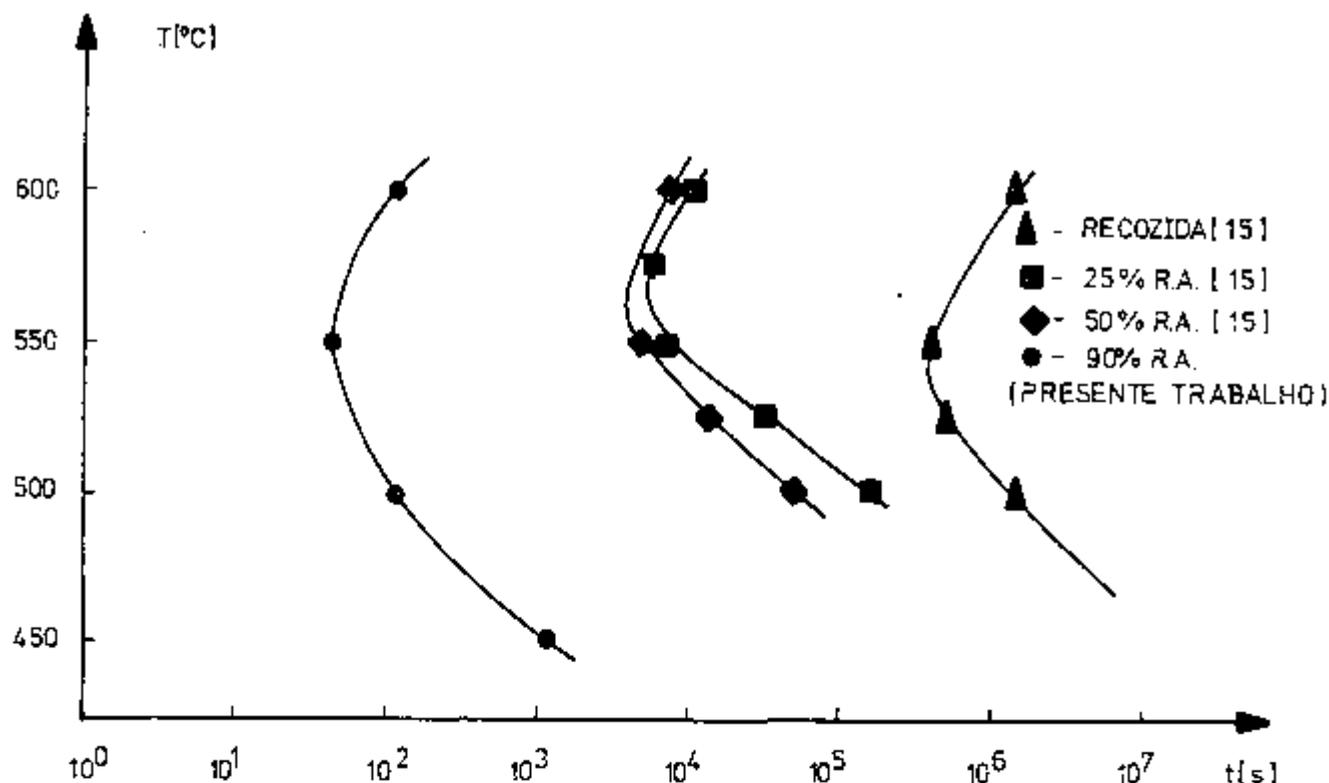


Figura 31: Curvas TTT para a precipitação da fase γ_2 na liga FeCo-2%V recozida e encruada.

Nas cinéticas de um grande número de transformações de fase assume-se uma relação linear entre a transformação e a propriedade que lhe é sensível. Nestes casos, as cinéticas podem ser analisadas com o uso da equação de Avrami,

$$1 - f = \exp(-Kt_f^n)$$

onde:

- f é a fração precipitada, representada, neste caso, pela razão $\frac{H_t - H_{\min}}{H_{\max} - H_{\min}}$, com H_t sendo o valor de microdureza num tempo t de tratamento térmico, e H_{\min} e H_{\max} o valor mínimo e máximo de microdureza, respectivamente;
- t_f é o tempo para se atingir uma fração precipitada f numa determinada temperatura T ;
- n é um parâmetro de ajuste;
- $K = K_0 \exp[-Q_p / (RT)]$, onde:
 - Q_p é a energia de ativação para a precipitação;
 - R é a constante dos gases;
 - T é a temperatura de tratamento térmico.

A fração precipitada f em função do tempo de tratamento térmico é mostrada na figura 32. O valor de n foi determinado por meio do coeficiente angular das retas de $\ln [-\ln (1-f)]$ em função de $\ln t_f$. Os resultados de n obtidos indicam para um valor igual a 0,5. Desta forma, a energia de ativação para a precipitação, Q_p , é determinada utilizando-se a equação de Arrhenius, como mostrado abaixo:

$$t_f^n = \frac{A}{K_0} \exp \left(-\frac{Q_p}{R.T} \right) \Rightarrow \ln t_f = \frac{1}{n} \left[\ln \frac{A}{K_0} + \frac{Q_p}{R.T} \right]$$

onde:

- A e K_0 são constantes;

Este procedimento é apresentado na figura 33, na qual o $\ln t_f$ é colocado num gráfico em função de $1/T$, resultando numa reta de coeficiente angular igual a $Q_p/n.R$. Os valores de f utilizados na construção das retas da figura 33 foram 0,4, 0,5, e 0,6. Entretanto os resultados estão sujeitos a imprecisões consideráveis pelo fato de apenas três temperaturas terem sido utilizadas (450, 500 e 550°C). Adotando-se este procedimento, determinou-se um valor de energia de ativação para a precipitação, Q_p , de 75±10 KJ/Mol.

Rawlings e outros [15], em seus trabalhos, também determinaram a energia de ativação para a precipitação da fase γ_2 . Os autores partiram da liga FeCo-2%V recozida e encruada 25 e 50% de redução em área e executaram tratamentos térmicos isotérmicos na mesma faixa de temperatura do presente trabalho. O valor encontrado para a energia de ativação do presente trabalho é comparado, na tabela I, com os valores obtidos por Rawlings e outros e com valores de autodifusão do Ferro e do Cobalto. Verifica-se que o valor aqui determinado é bem inferior ao obtido por Rawlings para o caso do material encruado 25 e 50% de redução em área. Uma reanálise dos dados de Rawlings nos leva a pensar que os autores, embora não esclareçam isto no trabalho, provavelmente assumiram $n=1$ na equação de Avrami. Se o valor de energia de ativação, determinado por Rawlings, for corrigido utilizando-se $n=0,5$, o novo valor será 135 KJ/Mol, ainda da ordem do dobro daquele determinado no presente trabalho. Poder-se-ia argumentar ainda que a energia de ativação seria dependente do grau de deformação, o que explicaria esta diferença.

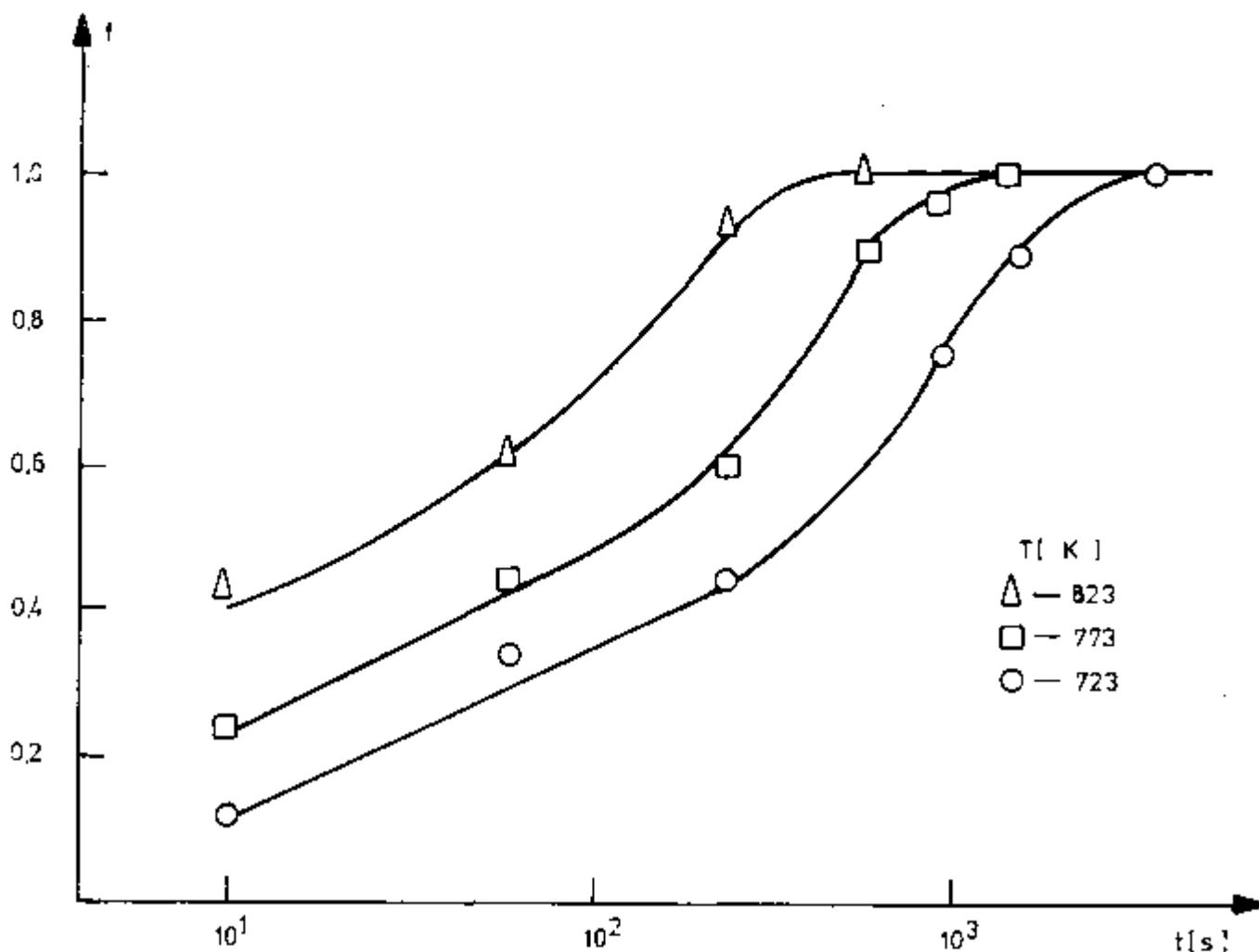


Figura 32: Fração precipitada $\left(\frac{H_t - H_{\min}}{H_{\max} - H_{\min}} \right)$ em função do tempo de tratamento térmico nas temperaturas de 450, 500, 550°C.

Nota-se também que a liga usada no presente trabalho se encontra, além de altamente encruada, inicialmente num estado desordenado. Por outro lado o valor encontrado neste trabalho para a energia de ativação para a precipitação da fase γ_2 (≈75KJ/Mol) é ligeiramente menor (25%) do que a metade da energia de ativação para a autodifusão do Ferro e do Cobalto na liga desordenada, que é da ordem de 200KJ/Mol segundo Fishman [57]. A energia de ativação característica da precipitação em discordância, segundo Christian [58], seria a metade da energia de ativação para precipitação numa região de reticulado perfeito. Com estas considerações, pode-se, tentativamente imaginar que o mecanismo predominante de crescimento do núcleo

precipitado seja a difusão via discordância ("pipe diffusion"),
ao invés da difusão no volume ("bulk diffusion").

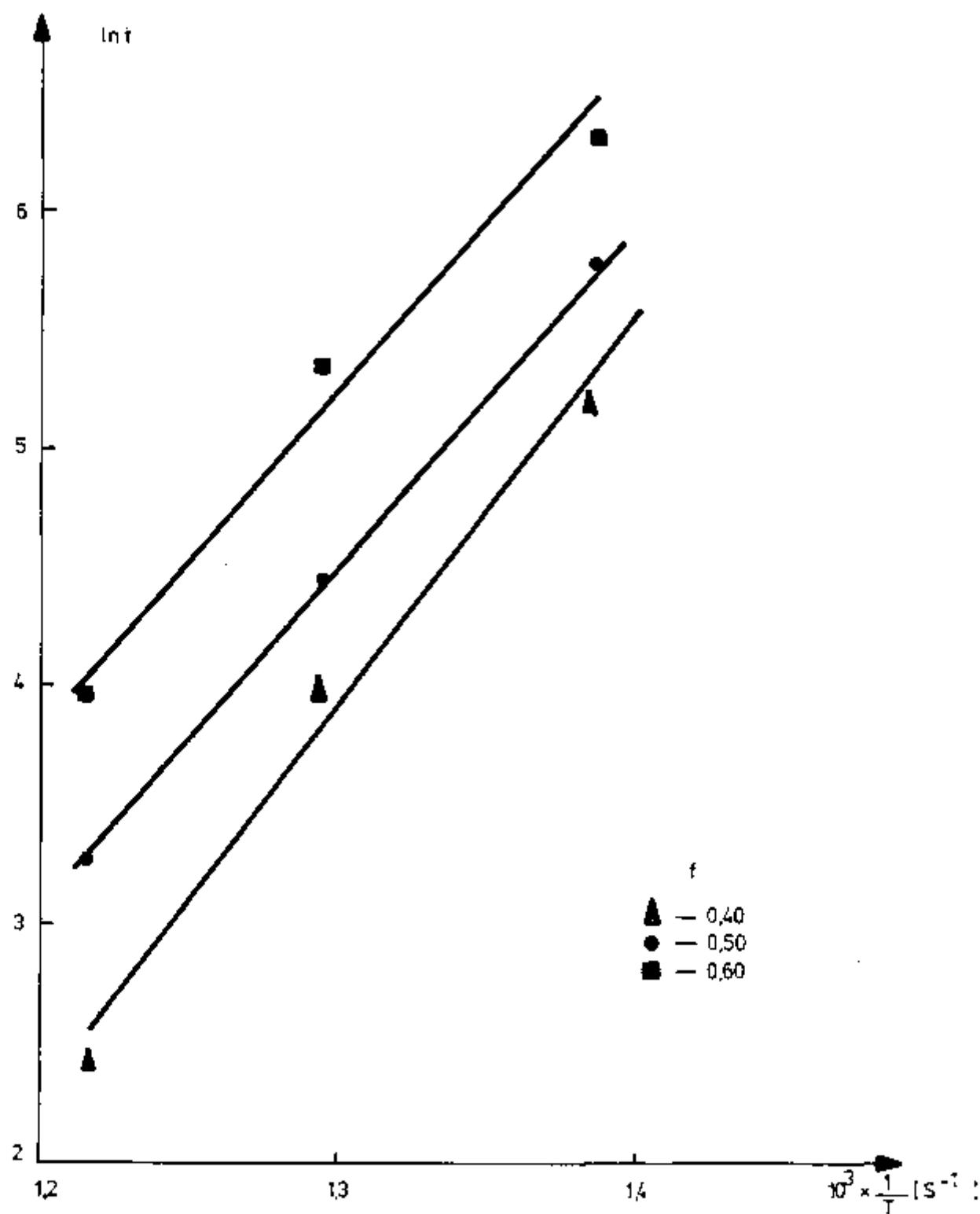


Figura 33: Procedimento adotado para a determinação da energia de ativação para a precipitação da fase γ_2 na liga FeCo-2%V.

Tabela I: Energia de ativação para precipitação e difusão.

CONDIÇÃO	Q (KJ/MOL)		REFERÊNCIA
	DIFUSÃO	PRECIPITAÇÃO	
Desordenado	208 (Fe)		Fishman [57]
Desordenado	227 (Co)		Fishman [57]
Ordenado	503 (Fe)		Fishman [57]
Ordenado	503 (Co)		Fishman [57]
Recozido		192	Rawlings e outros [15]
Encruado 25%		271	Rawlings e outros [15]
Encruado 50%		271	Rawlings e outros [15]
Encruado ≈90%		75+10	Este trabalho

III.2.5. CINÉTICA DA TRANSFORMAÇÃO ORDEM-DESORDEM

Os valores absolutos do grau de ordem de equilíbrio, S , obtidos segundo o procedimento descrito nas páginas 23 a 27, do capítulo Materiais e Métodos Experimentais, em função do tempo de tratamento térmico nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C, de amostras da liga FeCo-2%V altamente encruadas (90% R.A.), são apresentados na tabela II. Os valores de equilíbrio do grau de ordem a longa distância, S_e , obtidos experimentalmente, se situam entre 0,70 e 0,92. Entretanto, os resultados estão sujeitos a imprecisões devido à dificuldade de delineamento do pico de difração de superestrutura (100). Este fato implica em imprecisões no cálculo da área sob o pico de difração (I_{100}), que acabam sendo mais pronunciadas em tempos de tratamento térmico mais curtos, ou seja, no início da cinética de ordenação.

Na tabela II são também comparados os valores do grau de ordem de equilíbrio obtidos experimentalmente por vários autores com aqueles previstos teoricamente. De um modo geral, os valores encontrados para S_e , estão bem próximos de alguns dos valores teóricos e experimentais encontrados na literatura. Nota-se, entretanto, na tabela II, uma grande disparidade dos valores de grau de ordem de equilíbrio, tanto experimentais como teóricos. Estas diferenças entre os diversos resultados experimentais e teóricos devem estar, provavelmente, associados às diferenças de composição (teor de Vanádio) das ligas inves-

tigadas, assim como do procedimento experimental utilizado na determinação do grau de ordem.

Tabela II. Valores do grau de ordem de equilíbrio, S_e , obtidos por diversos autores.

REFERÊNCIA	COMP	T(°C)	S_e (exp)	S_e (teo)	PROCEDIMENTO DE MEDIDA
Presente trabalho	2,0%V	450	0,92		Difr. R-X
" "	"	500	0,87		" "
" "	"	550	0,82		" "
" "	"	600	0,70		" "
Smith e Rawlings [24]	1,8%V	480	0,80		Difr. Neutron
" "	"	500	0,80		" "
Eymery e outros [23]	2,0%V	480	0,81		Difr. R-X
Stoloff e Davies [27]	2,0%V	500	0,92		" "
" "	"	550	0,92		" "
" "	"	600	0,85		" "
Clegg e Buckley [18]	2,5%V	480	0,94		Calor Espec.
" "	"	500	0,92		" "
" "	"	550	0,84		" "
" "	"	600	0,74		" "
Bragg e Williams [05]	Fe-Co	480		0,77	
" "	"	500		0,74	
" "	"	550		0,64	
" "	"	600		0,56	
Bethe [06]	Fe-Co	480		0,81	
Cowley [59]	Fe-Co	480		0,86	
"	"	500		0,85	
"	"	550		0,84	
"	"	600		0,79	
Dienes [60]	Fe-Co	480		0,91	
"	"	500		0,91	
"	"	550		0,91	
"	"	600		0,85	

Na figura 34 são apresentados os dados obtidos para a razão, S/S_{max} , entre o parâmetro de ordem medido após um tratamento térmico de duração t e o valor máximo observado, numa mesma temperatura. As temperaturas de tratamento térmico utili-

zadas foram de 450, 500, 550 e 600°C. As curvas da figura 34 apresentam um comportamento típico das cinéticas de transformação ordem-desordem. Nesta figura também estão incluídos os dados obtidos para uma liga FeCo-2,5%V, inicialmente desordenada e recozida, tratadas a 550 e 600°C, publicados por Clegg e Buckley [18].

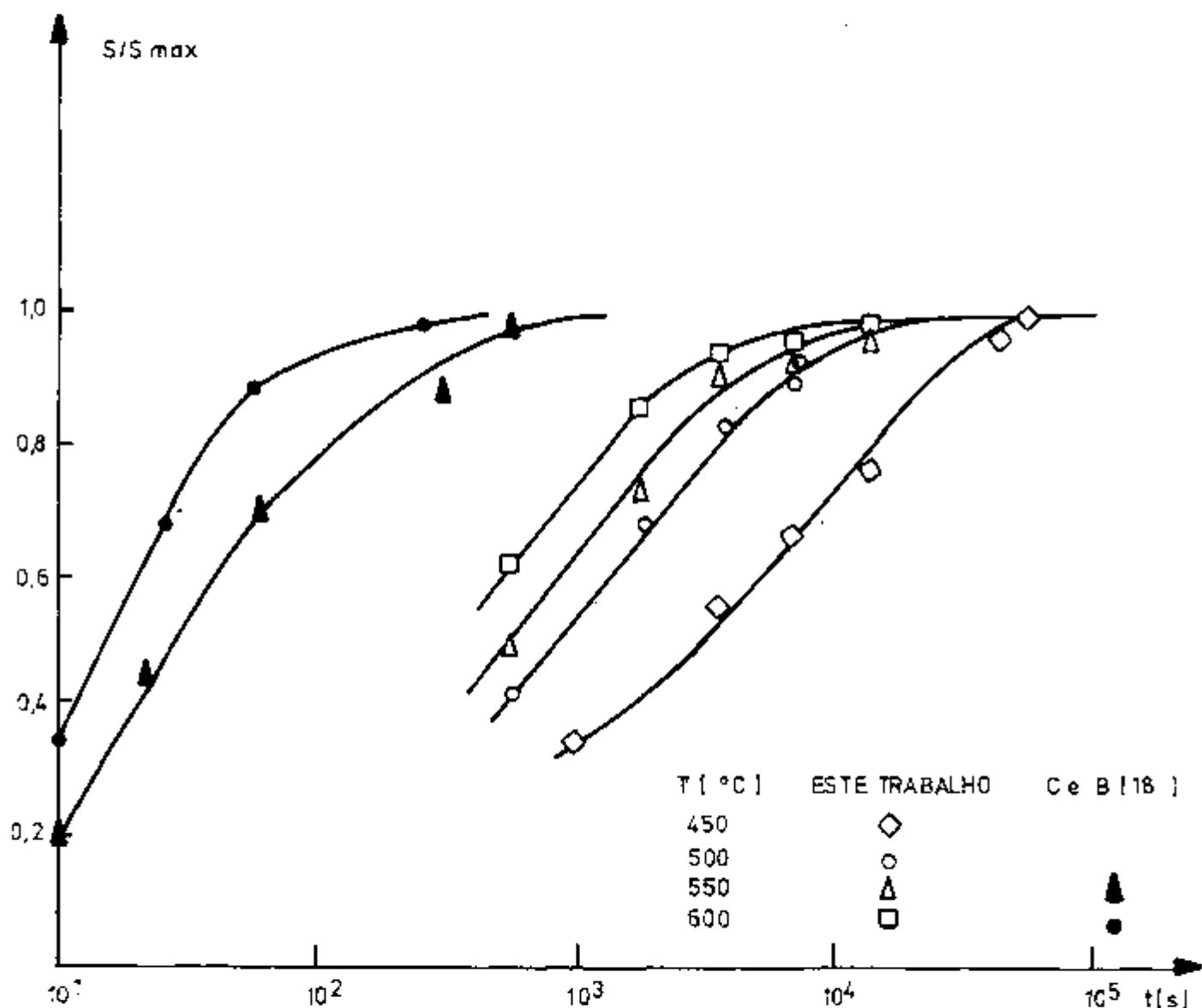


Figura 34: Valores da fração transformada (ordenada) S/S_{max} em função do tempo de tratamento térmico para as temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C.

Os resultados de cinética de ordenação, encontrados neste trabalho na faixa de temperaturas de 450 a 600°C, quanto comparados com os publicados por Clegg e Buckley [18], indicam um sensível retardamento do processo de ordenação no caso de amostras altamente encruadas. Por exemplo, o tempo envolvido para se atingir um grau de ordem S/S_{max} de 0,7 à temperatura de 600°C é de $1,5 \times 10^1$ s para a liga inicialmente recozida e desordenada, enquanto que para liga altamente encruada (90% R.A.) é igual $8,7 \times 10^2$ s. Um retardamento da cinética de ordenação foi também observado por Smith e Rawlings [24] em amostras previamente encruadas com graus de encruamento de 25,50 e 75%. Eymery e outros [23], entretanto, verificaram que um trabalho a frio de 10 e 20% acelera a cinética de ordenação no seu estágio inicial e retarda o processo para tempos próximos de seu final ($S/S_{max} > 0,8$).

O efeito do trabalho a frio sobre a cinética de ordenação observado por Eymery e outros [23], pode ser explicado em função destes autores trabalharem com amostras de 1mm de espessura. Segundo o observado por Clegg e Buckley [18], amostras com espessuras superiores a 0,7mm não poderiam ser completamente desordenadas por meio de têmpera em salmoura gelada. Smith e Rawlings [24] confirmaram esta observação, obtendo um grau de ordem de 0,3 para amostras com espessura de 1mm. Isto significa que o estado inicial das amostras de Eymery e outros não era, provavelmente, totalmente desordenado. O observado por Eymery pode ser decorrência da existência de núcleos ordenados inicialmente no material, facilitando a ordenação no início e retardando no final do processo.

Na determinação da energia de ativação para o processo de ordenação foi utilizada a equação de Avrami, com a fração transformada sendo representada pela razão S/S_{max} , como foi feito para a precipitação da fase γ_2 . Partindo da equação de Avrami tem-se:

$$1 - \frac{S}{S_{max}} = \exp(-Kt^n)$$

onde:

- S/S_{max} é a fração transformada;
- t é o tempo para se atingir uma fração transformada, S/S_{max} , numa determinada temperatura;

- n é um parâmetro de ajuste;
- $K = K_0 \exp[-Q_s/(RT)]$, onde:
 - Q_s é a energia de ativação para a ordenação;
 - R é a constante dos gases;
 - T é a temperatura de tratamento térmico.

O valor de n foi determinado pelo coeficiente angular das retas $\ln [-\ln (1 - S/S_{max})]$ em função de $\ln t$. Os resultados obtidos para n nas temperaturas 450, 500, 550 e 600°C variam de 0,8 a 1,1, portanto, utilizou-se $n=1$. Desta forma, a energia de ativação para a ordenação, Q_s , é determinada utilizando-se a equação de Arrhenius, como mostrado abaixo:

$$t^n = \frac{A}{K_0} \exp \left(\frac{Q_s}{R.T} \right) \Rightarrow \ln t = \frac{1}{n} \left[\ln \frac{A}{K_0} + \frac{Q_s}{R.T} \right]$$

onde:

- A e K_0 são constantes;

Este procedimento é apresentado na figura 35 na qual o $\ln t$ é colocado num gráfico em função de $1/T$, para S/S_{max} constante, resultando numa reta de coeficiente angular igual Q_s/RT . Os valores de S/S_{max} utilizados na construção das retas da figura 35 foram 0,6, 0,7, 0,8 e 0,9. Adotando-se este procedimento, determinou-se um valor de energia de ativação para a ordenação, Q_s , de 80 ± 12 KJ/mol.

Na tabela III são comparados alguns valores de energia de ativação para a ordenação, obtidos na literatura, com o valor determinado neste trabalho. Nota-se que os valores obtidos de energia de ativação por Eymery e outros [23] e Smith e Rawlings [24] são bem superiores ao do presente trabalho. Entretanto o valor obtido por Rajkovic e Buckley [21], no caso de ordenação descontínua, 105 KJ/mol, é razoavelmente próximo do valor determinado neste trabalho.

O valor de energia de ativação para a ordenação obtida no presente trabalho e as observações da microestrutura evidenciam que a ordenação deve ser descontínua e favorece a recristalização na liga FeCo-2%V altamente encruada (90% R.A.). Buckley [20] observou, para a liga FeCo-0,4%Cr encruada 50%, que a recristalização induzida por ordem ocorre na mesma região

de temperatura onde na liga FeCo se observa uma ordenação descontinua comandada por movimento de interface. Buckley, contudo, não observou a recristalização induzida por ordem na liga FeCo-2%V. No caso do presente trabalho, o desenvolvimento da recristalização induzida por ordem, na liga FeCo-2%V, está provavelmente associado ao elevado grau de encruamento (90% R.A.). A nucleação, no presente trabalho, ocorre preferencialmente nas bandas de cisalhamento. A energia de ativação é da ordem da metade da energia para autodifusão do Ferro e do Cobalto na liga e parece indicar um mecanismo onde o transporte atômico se dê preferencialmente via difusão em canal ("pipe diffusion") ou difusão em contorno de grão ("grain boundary diffusion").

Tabela III. Valores de energia de ativação para a ordenação obtidos por diversos autores.

AUTOR	Q (KJ/MOL)	CONDIÇÃO INICIAL
Eymery e outros [23]	250	- recozido
Smith e Rawlings [24]	241	- encruado 25, 50 e 75%
Clegg e Buckley [18]	160	- recozido
Rajkovic e Buckley [21] ordenação contínua	170	- recozido
Rajkovic e Buckley [21] ordenação descontínua	105	- recozido
Presente trabalho	80±12	- encruado ≈ 90%

III.2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após analisadas as cinéticas de precipitação e de ordenação e a evolução da microestrutura da liga FeCo-2%V, altamente encruada, tratada isotermicamente a 450, 500, 550 e 600°C, algumas considerações finais podem ser feitas:

— A primeira delas é decorrente da observação de que os grãos resultantes da recristalização induzida pela ordenação crescem somente até que se toquem, e daí para frente não ocorre mais o crescimento. Isto era de se esperar já que o elevado potencial termodinâmico para a ordenação é eliminado assim que a nova estrutura é formada, e o baixo potencial termodinâmico

para o crescimento do grão é insuficiente para provocar qualquer efeito significativo nestas temperaturas, mesmo em tempos mais longos. Isto explicaria a pequena queda de microdureza após tempos longos de tratamento térmico nas temperaturas de 450, 500 e 550°C, onde o mecanismo citado acima ocorre.

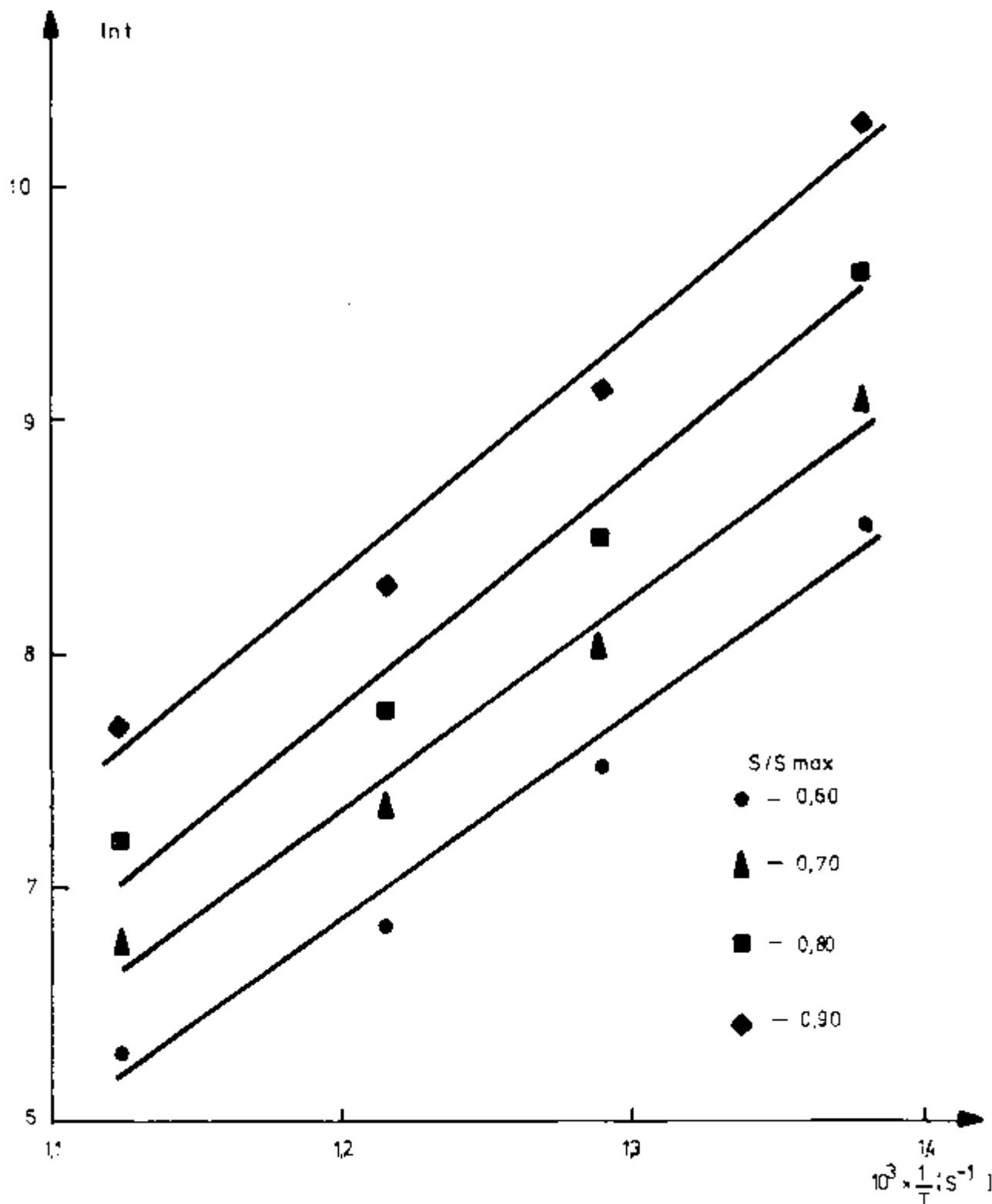


Figura 35: Procedimento adotado para a determinação da energia de ativação para o processo de ordenação.

— O trabalho de Rajkovic e Buckley mostra que a adição de Vanádio tende a favorecer a ordenação contínua, de sorte que teores de Vanádio superiores a 1%, praticamente, eliminam a possibilidade de ocorrência de ordenação descontínua. Isto para uma liga bem recozida. A liga utilizada neste trabalho possui 2% de Vanádio, porém, com um alto grau de encruamento (90% R.A.). Tudo leva a crer que este alto grau de encruamento provoca o aumento do potencial termodinâmico para a transformação descontínua, favorecendo-a.

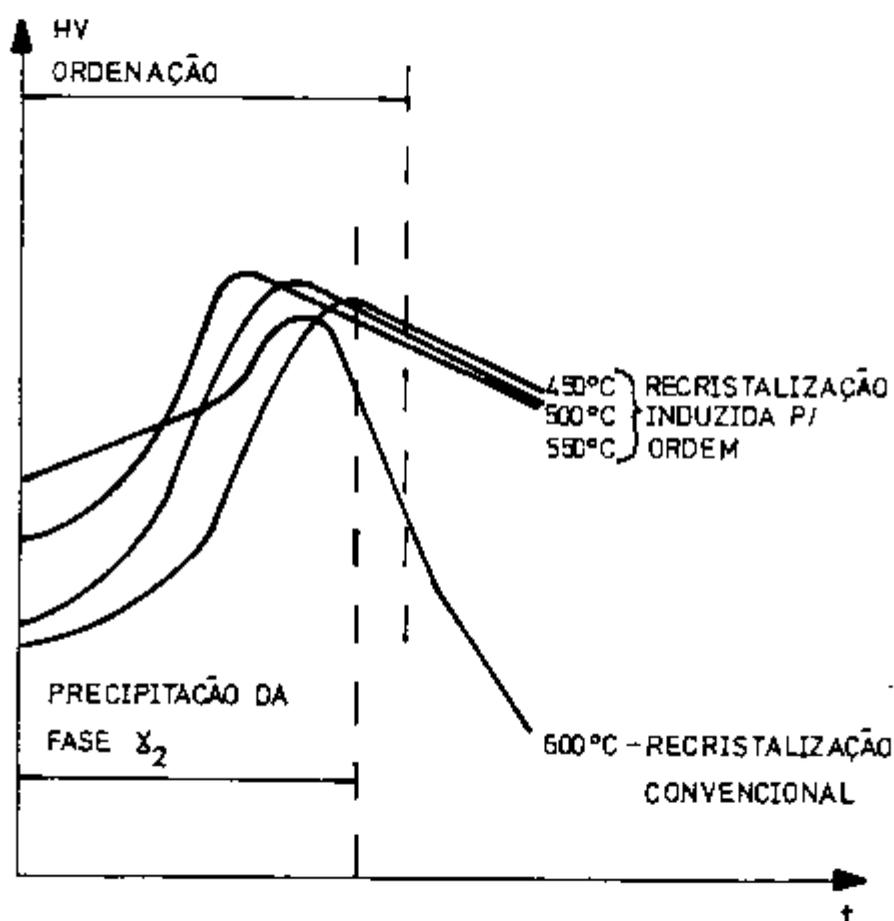


Figura 36: Curvas isotérmicas esquemáticas de microdureza, em função da temperatura de tratamento térmico, onde estão indicados os processos que ocorrem em cada etapa do tratamento.

— A presença de uma elevada densidade de discordâncias favorece também a precipitação da fase γ_2 , intragranularmente em tempos curtos, antes mesmo da nucleação da fase ordenada. Esta rápida precipitação da fase γ_2 intragranu-

larmente vai, certamente, dificultar o movimento das interfaces ordem-desordem, atrasando o crescimento dos grãos ordenados e recristalizados. Portanto, este seria o efeito da deformação conjugado com a precipitação em atrasar consideravelmente a ordenação. Nota-se também que aumentando o grau de encruamento, a precipitação da fase γ_2 torna-se mais rápida e a ordenação mais lenta e descontínua.

Finalizando, a figura 36 mostra, de uma forma simplificada e ilustrativa, as curvas de microdureza em tratamentos térmicos isotérmicos, indicando o processo que ocorre em cada etapa do tratamento.

IV. CONCLUSÕES

As investigações realizadas neste trabalho na liga FeCo-2%V altamente encruada (90% R.A.) envolvendo tratamentos térmicos isócronos e isotérmicos, permitem as seguintes conclusões:

(1) Os comportamentos mecânico e magnético da liga mostram uma mesma tendência. Os tratamentos termo-mecânicos que induzem a um endurecimento (ou amolecimento) mecânico, também endurecem (ou amolecem) magneticamente o material.

(2) Na faixa de temperatura analisada, 400-850°C, podem ocorrer no material: a recuperação, a recristalização, a ordenação e a precipitação de uma segunda fase.

(3) A precipitação da segunda fase ocorre principalmente em discordâncias livres ou associadas aos contornos de subgrão e provoca um aumento na resistência mecânica até temperaturas de tratamento térmico ao redor de 550°C. Esta transformação de fase ocorre em tempos de tratamento térmico mais curtos com o aumento do grau de encruamento da liga. A análise da estrutura cristalina do precipitado indica para a ordenada do tipo $L1_2$.

(4) A energia de ativação determinada para a precipitação da fase γ_2 foi de 75 ± 10 KJ/mol e o mecanismo predominante de transporte de massa na precipitação parece ser a difusão via discordância ("pipe diffusion"), ao invés da difusão em volume ("bulk diffusion").

(5) A ordenação do material que ocorre em temperaturas abaixo de aproximadamente 710°C, acarreta uma diminuição dos valores do limite de escoamento, limite de resistência e alongamento uniforme. O aumento do grau de ordem tende a tornar o material mais mole magneticamente na região de movimentos irreversíveis das paredes de Bloch e na região de rotação da magnetização.

(6) O elevado grau de encruamento presente na liga leva a um sensível retardamento da cinética de ordenação. A transformação ordem-desordem tem caráter descontínuo, com nucleação preferen-

cial em bandas de cisalhamento e no seu desenvolvimento induz uma recristalização ordenação em temperaturas onde a recristalização convencional ocorreria em tempos excessivamente longos.

(7) A energia de ativação determinada para a ordenação foi de $80 \pm 12 \text{ KJ/mol}$, indicando ser a difusão via discordância ("pipe diffusion"), o mecanismo de transporte de massa predominante na ordenação descontínua.

REFERÊNCIAS

01. PREUSS, A. 1912. (Dissertation University of Zurich), apud ref. n^o 10.
02. WEISS, P.; Trans. Faraday Soc., 8:148, 1912, apud ref. n^o 10.
03. ELMEN, G.W. U. S. Patent 1,739,752, 1929, apud ref. n^o 10
04. WHITE, J. H. & WAHL, C. V. U. S. Patent, 1,862,559, 1932, apud ref. n^o 10.
05. BRAGG, W. L. & WILLIAMS, E.J. Proc. Roy. Soc., A145:699, 1935 apud ref. n^o 64.
06. BETHE, H. Proc. Roy. Soc., A150:552, 1935, apud ref. n^o 64.
07. MARTIN, D. L. & GEISLER, A. H. Trans. Am. Soc. Metals, 44:461, 1961, apud ref. n^o 10.
08. KÖSTER, V. W. & SCHIMIDT, H. Arch. Eisenhütt, 26:345, 1955 apud ref. n^o 10.
09. KÖSTER, V. W. & SCHIMIDT, H. Arch. Eisenhütt, 26:421, 1955 apud ref. n^o 10.
10. CHEN, C. W. Soft magnetic materials - Metallurgy magnetic properties of an Fe-Co-V alloy. J. Appl. Phys., 32:348S-355S, 1961.
11. JOSSO, E. Fe-Co-V alloys: A critical study of the phase diagrams in relation to magnetic properties. IEEE Trans. Magn., 10:161-64, 1974.
12. PINNELL, M. R. & BENNETT, J. E. The metallurgy of Remendur: Effects of processing variations. The Bell Syst. Thec. J., 52(8):1325-40, 1973.

13. MAHAJAN, S.; PINNELL M. R. & BENNETT, J. E. Influence of the heat treatments on microstructures in an Fe-Co-V alloy. Metall. Trans., 5:1263-72, 1974.
14. FIEDLER, H. C. & DAVIES, A. M. The formation of gamma phase in Vanadium Permendur. Metall. Trans., 1:1036-37, 1970.
15. ASHBY, J. A.; FLOWER, H. M. & RAWLINGS, R. D. Gamma phase in an FeCo-2%V alloy. Met. Sci. 11:91-96, 1977.
16. ROGERS, J. A.; FLOWER, H. M. & RAWLINGS, R. D. The electron metallography of antiphase domain growth in FeCo-2%V. Met. Sci., 9:32-35, 1975.
17. PITT, C. & RAWLINGS, R. D. Microstructure of FeCo-2%V and Fe-Co-V-Ni alloys containing 1,8 - 7,4 Wt - %Ni. Met. Sci., 15:369-76, 1981.
18. CLEGG, D. W. & BUCKLEY, R. A. The disorder → order transformation in Iron-Cobalt-based alloys. Met. Sci. J., 7:48-54, 1973.
19. BUCKLEY, R. A. Microstructure and kinetics of the ordering transformation in Iron-Cobalt alloys, FeCo, FeCo-0,4%Cr, FeCo-2,5%V. Met. Sci., 9:243-47, 1975.
20. BUCKLEY, R. A. Ordering and recrystallization in Fe-50Co-0,4%Cr. Met. Sci., 2:21-29, 1979.
21. RAJKOVIC, M. & BUCKLEY, R. A. Ordering transformation in Fe-50Co based alloys. Met. Sci., 1:21-29, 1981.
22. GROSBRAS, P.; EYMERY, J. P. & MOINE, P. Cinetiques d'établissement de l'ordre dans alliage Fe-Co-V ecroui. Scr. Metall., 7:959-62, 1973.
23. EYMERY, J. P.; GROSBRAS, P. & MOINE, P. Ordering kinetics of various Fe-Co alloys. Phys. Status Solidi (a), 21:517-28, 1974.

24. SMITH, A. W. & RAWLINGS, R. D. A neutron diffraction study of ordering in an Fe-Co-1,8V alloy. Phys. Status Solidi(a) 34:117-23, 1976.
25. ASHBY, J. A.; FLOWER, H. M. & RAWLINGS, R. D. Correlation of electrical resistivity with microstructure in an Fe-Co-2%V alloy. Phys. Status Solidi (a), 47:407-414, 1978.
26. KAWAHARA, K. Structures and mechanical properties of an Fe-Co-2V alloy. J. Mater. Sci., 18:3427-48, 1983.
27. STOLOFF, N. S. & DAVIES R. G. The plastic deformation of ordered Fe-Co and Fe₃Al alloys. Acta Metall., 12:473-85, 1964.
28. JOHNSTON, T. L.; DAVIES, R. G. & STOLOFF, N. S. Slip character and the ductile to brittle transition of single-phase solids. Philos. Mag., 12:305-17, 1965.
29. JORDAN, K. R. & STOLOFF, N. S. Plastic deformation and fracture Fe-Co-2%V. Trans. of the Met. Soc. of AIME, 245:2027-34, 1969.
30. MARCINKOWSKI, M. J. & CHESSIN, H. Relationship flow stress and atomic order in the Fe-Co alloy. Philos. Mag., 10:837-59, 1964.
31. MOINE, P.; EYMERY, J. P. & GROSBRAS, P. The effects of short-range order and long-range order on the equilibrium configuration of superdislocation in Fe-Co-2%V. Consequences on flow stress. Phys. Status Solidi. (b), 46:177-85, 1971.
32. KOYLJ, Y. G.; HANCOCK, G. F. & RAWLINGS, R. D. The effect of long-range order on the low-temperature deformation processes in a permendur type alloy (Fe-47%Co-2%V). Phys. Status Solidi (a), 16:73-80, 1973.
33. KAWAHARA, K. Occurrence of shear bands in the order-disordered Fe-Co-2V alloy. J. Mater Sci., 19:949-56, 1983.

34. JOSSO, E. Particularités structurales, mécaniques et physiques de l'alliage Fe-49Co-2V pour appareils électriques à haute densité de flux magnétique. Mem. Sci. Rev. Metall., 70(5):410-15, 1973.
35. JOSSO, E. Relations between structure and properties in magnetically hard Fe-Co-V alloys: Deficiencies of equilibrium diagrams. IEEE Trans. Magn., 5(2):230-32, 1970.
36. THORNBURG, D. R. & COLLING, D. A. Magnetic effects of long-range ordering in an Iron-Cobalt-2% Vanadium alloy Metall. Trans., 5:2241-42, 1974.
37. DZHAVADOV, D. M. & TYAPKIN, Yu. D. Magnetic properties and fine crystal structure of Fe-Co alloys with additions of Vanadium and Chromium. Phys. Met. Metallogr., 54(5):84-90, 1982.
38. THORNBURG, D. R. High-strength high-ductility Cobalt-Iron alloys. J. Appl. Phys., 40:1579-80, 1969.
39. PAVLOVIC, D. M. & SLONE, F. G. Development of ductile high-strength Fe-Co-2V sheet. IEEE Trans. Magn., 9:390-91, 1969.
40. FIEDLER, H. C. Optimizing the combination of magnetic induction and yield strength of Vanadium Permendur by heat treatment. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. Magnetism and magnetic materials: proceedings of the conference on... held in San Francisco, 1974. New York, N.Y., 1975. p. 739-40
41. MOSES, A. J.; Influence of heat treatment on magnetic properties of a soft Iron-Cobalt alloy. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. Magnetism and magnetic materials: proceedings of the conference on... held in San Francisco, 1974. New York, N.Y., 1975. p. 741-42
42. MARAJAN, S. & OLSEN, K. M. An electron microscopic study of the origin of coercivity in an Fe-Co-V alloy. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. Magnetism and magnetic materials: proceedings of the conference on... held in San Francisco,

1974. New York, N.Y., 1975. p. 743-44.

43. PINNELL, M. R. & BENNETT, J. E. Correlation of magnetic and mechanical properties with microstructure in Fe/Co/2-3%V alloys. Metall. Trans., 5:1273-83, 1974.

44. PINNELL, M. R.; MAHAJAN, S. & BENNETT, J. E. Influence of thermal treatments on the mechanical properties of an Fe-Co-V alloy (Remendur). Acta Metall., 24:1095-1106, 1976.

45. BRANSON, M. W.; MAJOR, R. J.; PITT, C. & RAWLINGS, R. D. A study of the microstructure and related magnetic/mechanical properties of some Fe-Co-V and Fe-Co-V-Ni alloys. J. Magn. Mater., 19:222-24, 1980.

46. KAWAHARA, K. Effect of cold rolling on the mechanical properties of an Fe-Co-2V alloy. J. Mater. Sci., 18:3437-48, 1983.

47. DZHAVADOV, D. M.; ALEKSEYEV, L. A.; TYAPKIN, Yu. D. & LEVI, R. B. Electron Microscopy and NGR investigation of the influence of Vanadium on the structure of Fe-Co alloys. Phys. Metall. Metallogr., 43(6):99-104, 1977.

48. GLAZYRINA, M. I.; GLEZER, A. M.; MOLITOLOV, B. V. TRET'YAKOVA, S. M. & KLEYNERMAN, V. I.; Influence of alloying elements on parameters of atomic ordering in FeCo. Phys. Metall. Metallogr., 56(4):93-100, 1983.

49. KAWAHARA, K. & UEHARA, M. A possibility for developing high strength soft magnetic materials in Fe-Co-X alloys. J. Mater. Sci., 19:2575-81, 1984.

50. KAWAHARA, K. Effect of Carbon on mechanical properties in $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ alloys. J. Mater. Sci., 18:2047-55, 1983.

51. KAWAHARA, K. Effect of additive elements on cold workability in FeCo alloys. J. Mater. Sci., 18:1709-18, 1983.

52. PERSIANO, A. I. C. Estudo sobre a substituição de Vanádio por Nióbio no sistema FeCo para produção de ligas magneticamente macias. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. Materiais magnéticos: anais do II Seminário sobre... realizado em São Paulo, 1989. São Paulo, 1989. p. 21-37.
53. PITT, C. & RAWLINGS, R. D. Lüders strain and ductility of ordered FeCo-2V and FeCo-V-Ni alloys. Met. Sci., 17(6):261-66, 1983.
54. FERREIRA, P. I. & COUTO, A. A. Observação e identificação de precipitados na liga Fe-Co-V. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA. Microscopia Eletrônica: anais do 11^o Colóquio, realizado em Caxambú, MG, setembro, 1987. p. 233-34.
55. CHIKAZUMI, S. Physics on magnetism. New York, N.Y., John-Wiley, 1964. p. 243-302.
56. BERKOWITZ, A. E. & KNELLER, E.; Magnetism and metallurgy, vol. 2, 1969, XIV, p. 513-838.
57. FISHMAN, S. G.; GUPTA, D. & LIEBERMAN, D. S. Phys. Rev., B2:1451, 1970, apud ref. n^o 24.
58. CRISTIAN, J. W. Theory of transformations in metals and alloys. An advanced Textbook in physical metallurgy, Oxford, Pergamon Press, 1965.
59. COWLEY, J. Phys. Rev. 77: 669, 1955, apud ref. n^o 27.
60. DIENES, G. J.; Acta Met. 3:544, 1955, apud ref. n^o 27.
61. FERREIRA, P. I.; COUTO, A. A.; MONTEIRO, W. A. Efeito das transformações de fase nas propriedades mecânicas e magnéticas da liga FeCo-2%V. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Engenharia e ciência das materiais: anais do 7^o Congresso Brasileiro de ... realizado em Florianópolis, SC, 10-12 dezembro, 1986. p. 43-46.

62. COUTO, A. A. & FERREIRA, P. I. Phase transformations and properties of Fe-Co alloys. J. Mater. Eng., 11(1):31-36, 1989.

63. COUTO, A. A. & FERREIRA, P. I. Transformações de fase e propriedades de ligas do sistema Fe-Co. Metalurgia, 45(2):118-21, 1989.

64. MUTO, T. & TAKAGI, Y. The theory of order-disorder transitions in alloys. New York, N. Y., Academic Press, 1955 p. 2-58.