

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB  
WATAGHIN"

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS  
 $TR_2Fe_{17}N_x$

CESAR CANESIN COLUCCI

ORIENTADOR: PROF. DR. SÉRGIO GAMA

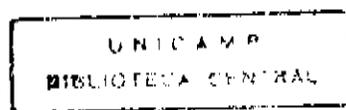
Dissertação apresentada para a obtenção do título de  
doutor em Física

julho de 1993

*Este exemplar corresponde à versão final  
de tese de doutorado defendida pelo  
aluno Cesar Canesin Colucci a quem  
deixo meus cumprimentos pessoais.*

*9/9/93*

*[Assinatura]*



UNIT	IF
NO.	
DATE	12/15/93
TIME	12:30
V.	
T	17827
R	261193
	X
PRICE	CR\$ 800,00
QTY	23/09/93
NO.	CM00045293-7

TD/922/IFour

# Agradecimentos

Ao Prof. Sérgio Gama que se mostrou, durante todo tempo, amigo, orientador e colaborador.

À Célia e aos meninos pelo apoio.

À Cleusa Barnabé pela amizade e pela eficiência na parte metalográfica.

Ao Orival e Walter pela ajuda na parte experimental.

À Carmen pela paciência de nos entender.

Ao Profs. Carlos A. Ribeiro, Lisandro P. Cardoso e Abá I. C. Persiano pelos resultados de micro-sonda, raios-x e Mossbauer, respectivamente.

Ao mano e à Ângela por facilitarem a minha permanência em Campinas.

A todos integrantes do Lab. de Materiais e Baixas Temperaturas do I.F.G.W.

Ao Arlindo A. Savi e ao Paulo R. B. Pedreira do DFI pela ajuda na parte computacional.

# RESUMO

As amostras do composto intermetálico  $TR_2Fe_{17}$  com nitrogênio intersticial foram analisadas por diversas técnicas experimentais. Foram utilizadas análise óptica metalográfica, análise termomagnética ac, micro-sonda eletrônica, difração de raios-x e efeito Mossbauer.

A difusão de nitrogênio foi estudada considerando diversas terras-raras leves na formação dos compostos 2:17. Todas as técnicas experimentais revelaram que a fase nitreto se acha presente na amostra mesmo quando a concentração nominal de nitrogênio é muito menor que aquela de saturação: a fase nitreto precipita diretamente a partir da fase 2:17.

Os padrões de difusão foram extensivamente analisados em diversas amostras, com diferentes concentrações de nitrogênio, quando submetidas à absorção em temperaturas variadas. Para temperatura de 400 °C todos os compostos apresentaram um modelo muito diferente daquele previsto pela lei de Fick, no qual uma camada de nitreto é formada na parte mais externa da partícula e cuja espessura cresce com o aumento de tempo de absorção. Temos observado, para essa temperatura, que o transporte de nitrogênio se realiza quase integralmente, por contornos de grão, contornos de fase e por defeitos estendidos. São formadas extensas faixas de nitreto ao longo da amostra, através desses canais de baixa impedância.

A 500 e 600 °C, nota-se uma ligeira mudança no padrão de difusão, causada por dois mecanismos que a essas temperaturas tornam-se competitivos. É possível observar a formação de uma camada mais externa,

correspondendo ao modelo núcleo-camada, e simultaneamente, canais de difusão através de todo o volume da partícula.

A interface entre as duas fases, nitreto e 2:17 pura, tem características de uma função degrau, conforme resultados obtidos pela análise de micro-sonda eletrônica.

A absorção de  $N_2$  pelo composto intermetálico produz um campo de tensão, responsável pelo alargamento de linha da transição magnética da fase pura. Estudamos esse alargamento em função da densidade de defeitos, criados por impactos mecânicos no processo de moagem da fase 2:17 pura. A transição, a partir de certo grau de deformação, torna-se completamente degenerada e dificilmente pode-se definir uma temperatura de transição.

O diagrama PCT para o sistema nitrogênio- $Nd_2Fe_{17}$  não apresenta um patamar de pressão invariante, para a temperatura de 500 °C e no intervalo de  $10^{-2}$  a 70 bar. A reversibilidade da reação não se processa, demonstrando que a fase nitreto é altamente estável. A homogeneização de partículas com concentração nominal de nitrogênio menor que a de saturação, não ocorre por efeito de tratamento térmico a 500 °C/24 horas sob atmosfera de argônio.

# ABSTRACT

The samples of  $TR_2Fe_{17}$  intermetallic compounds with interstitial nitrogen were analysed by several experimental techniques. We used optical metallographic and ac thermomagnetic analyses, electron probe micro-analysis (EPMA), X-ray diffraction and Mossbauer effect for samples characterization.

Diffusion of nitrogen was studied for several light rare-earth-iron 2:17 compounds. All experimental techniques showed that the nitrated phase is present in the sample even when the nominal concentration is much smaller than the saturation value: the nitrated phase precipitates directly from the 2:17 phase.

Diffusion patterns were extensively analysed in several samples with different nitrogen contents for several absorption temperatures. At 400 °C all compounds showed a very different behaviour than that predicted by Fick's law, in which a layer of nitrated phase is formed at the outer region of particle and whose thickness grows as the absorption time increases. We observed, for this temperature, that nitrogen transport is made almost entirely through grain boundaries, phase boundaries and by extended defects. Large strips of the nitrated phase are formed along the sample through these channels.

At 500 °C and 600 °C, we noted changes in the diffusion patterns, due to two competitive mechanisms acting simultaneously at these temperatures. We can observe an increasing outer layer, corresponding to the expected shell-core model, and at the same time, diffusion channels through the bulk of the particle.

The interface between the two phases, nitrated and pure 2:17, looks like a step function, according to our results obtained from EPMA.

The absorption of  $N_2$  by the compound induces a stress field, responsible for the broadening in the magnetic transition of the pure phase. The magnetic transition, from a certain stage of mechanical deformation, becomes completely degenerated and one can hardly define a transition temperature.

The PCT diagram for the  $N_2$ - $Nd_2Fe_{17}$  system doesn't show a plateau at 500 °C, over the pressure range from  $10^{-2}$  up to 70 bar. The reversibility of the reaction doesn't occur, showing that the nitrated phase is highly stable. The homogenization of the nitrated phase inside the particles, doesn't occur in performing a heat treatment at 500 °C, for 24h, under argon atmosphere.

# ÍNDICE

<b>MATÉRIA</b>	<b>página</b>
<b>RELAÇÃO DAS FIGURAS</b> -----	<b>IX</b>
<b>RELAÇÃO DAS TABELAS</b> -----	<b>XII</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> -----	<b>1</b>
1.1- Nota -----	1
1.2- Considerações Gerais -----	3
1.3- Objetivos -----	10
<b>CAPÍTULO 2</b> -----	<b>11</b>
2.1- Introdução -----	11
2.2- Compostos $TR_2M_{17}$ -----	13
2.3- Compostos $TR_2M_{17}$ (M = Fe, Ni, Co) -----	14
2.4- Nitretos Metálicos -----	19
2.4.1- Propriedades Magnéticas -----	29
Resumo-----	37
<b>CAPÍTULO 3</b> -----	<b>39</b>
3.1- Preparação de Amostras -----	39
3.3.1- Fusão -----	39
3.3.2- Tratamento Térmico-----	40
3.2- Nitrogenação -----	42
3.2.1- Sistemas de Nitrogenação -----	42
3.2.2- Processos de Medidas de Nitrogênio -----	44
3.3- Métodos de Análise -----	47
3.3.1- Metalografia Óptica-----	47

3.3.2- Análise Termomagnética A.C. (TMA)-----	48
3.3.3- Micro-Sonda, Raios-X, Mossbauer -----	53

**CAPÍTULO 4 ----- 55**

4.1- Amostras-----	55
4.2- Lâminas-----	56
4.3- Amostras Pulverizadas -----	61
4.4- $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ , $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ , $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitretadas a 400 °C-----	77
4.5- Amostras nitretadas a 500 e 600 °C -----	79
4.6- Estabilidade Térmica da fase nitreto -----	86
4.7- TMA e Campo de tensões-----	88
4.8- Efeito Mossbauer em compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ -----	91
4.9- Amostras $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co})_{17}$ nitretadas -----	94

**CAPÍTULO 5----- 96**

5.1- Conclusões -----	96
5.2- Propostas -----	100

**REFÊRENCIAS e BIBLIOGRAFIA ----- 102**

# RELAÇÃO DAS FIGURAS

Descrição	página
<b>CAPÍTULO 1</b>	
1.2.1- Classificação dos materiais magnéticos.....	4
1.2.2- Evolução temporal de $(B \cdot H)_{\max}$ .....	8
<b>CAPÍTULO 2</b>	
2.1.1- Compostos TR-Co .....	12
2.2.1- Estruturas dos compostos 2:17 .....	14
2.4.1- Estrutura cristalina de $TR_2Fe_{17}N_3$ .....	20
<b>CAPÍTULO 3</b>	
3.2.1- Câmara de absorção de pressão constante.....	42
3.2.2- Esquema do sistema tipo Sievert .....	45
3.3.1- Diagrama de bloco do TMA .....	50
3.3.2- Porta-amostra do TMA .....	51
3.3.3- Vista geral do TMA .....	53
<b>CAPÍTULO 4</b>	
4.2.1- $Gd_2Fe_{17}N_x$ (abs. 500 °C-lâmina).....	57
4.2.2- $Nd_2Fe_{17}N_x$ (abs. 500 °C- lâmina).....	58
4.2.3- $Pr_2Fe_{17}N_x$ (abs. 500 °C- lâmina).....	58
4.2.4- $Sm_2Fe_{17}N_x$ (abs. 500 °C- lâmina).....	59
4.3.1- $Nd_2Fe_{17}N_{1.0}$ (abs. 600 °C).....	61

4.3.2- TMA de compostos nitretados .....	63
4.3.3- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{0.5}$ (abs. 400 °C) .....	64
4.3.4- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ (abs. 400 °C) .....	65
4.3.5- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$ (abs. 400 °C) .....	65
4.3.6- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.1}$ (abs. 400 °C) .....	66
4.3.7- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.1}$ (abs. 400 °C) .....	66
4.3.8- Difrátogramas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .....	70
4.3.9- Difrátogramas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .....	72
4.3.10- Micro-análise de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$ .....	74
4.3.11- Micro-análise de Ni-Co .....	75
4.3.12- Difrátogramas de amostras em diferentes estágios .....	76
4.4.1- $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ (abs. 400 °C) .....	78
4.4.2- TMA de $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.0}$ .....	78
4.5.1- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ (abs. 500 °C) .....	79
4.5.2- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.0}$ (abs. 500 °C) .....	80
4.5.3- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{0.5}$ (abs. 575 °C) .....	81
4.5.4- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$ (abs. 575 °C) .....	82
4.5.5- $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ (abs. 600 °C) .....	83
4.5.6- $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.0}$ (abs. 600 °C) .....	84
4.5.7- $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.7}$ (abs. 500 °C) .....	84
4.5.8- $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ (abs. 500 °C) .....	85

4.6.1- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ (t. térmico).....	87
4.6.2- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ (t. térmico).....	87
4.7.1- TMA de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ com tensões .....	89
4.8.1- Mossbauer de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .....	91
4.8.2- $B_{\text{hf}}$ de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .....	92
4.9.1- $T_c$ de amostras cobaltadas .....	94
4.9.2- $B_{\text{hf}}$ de amostras cobaltadas .....	95

# RELAÇÃO DAS TABELAS

**MATÉRIA ..... PÁGINA**

## **CAPÍTULO 1**

1.2.2- Características Magnéticas de Alguns  
Materiais ..... 7

## **CAPÍTULO 2**

2.2.1- Estruturas de Compostos 2:17 ..... 15

2.3.1- Magnetização de Saturação e  $T_c$  de Compostos  
 $TR_2Fe_{17}$  ..... 16

2.3.2- Magnetização de Saturação e  $T_c$  de  
Compostos  $TR_2Ni_{17}$  ..... 17

2.3.3- Magnetização de Saturação e  $T_c$  de Compostos  
 $TR_2Co_{17}$  ..... 18

2.4.1- Características Estruturais de  $TR_2Fe_{17}N_x$  ..... 21

2.4.2- Magnetização de Saturação e  $T_c$  de  
 $TR_2Fe_{17}N_x$  ..... 30

2.4.3- Coeficientes de Campos Moleculares  $TR_2Fe_{17}$   
 $N_x$  ..... 31

## **CAPÍTULO 3**

3.3.1- Impurezas dos elementos utilizados ..... 40

## **CAPÍTULO 4**

4.3.1- Resultados de micro-análises em  $Nd_2Fe_{17}N_x$  ..... 72

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

**OBJETIVO** - Esse capítulo introdutório resume as características magnéticas de alguns materiais e relata sucintamente seus desenvolvimentos históricos. Os objetivos desse trabalho estão na parte final do capítulo.

### 1.1 - NOTA

A palavra magnetismo, provavelmente mais que qualquer outro termo científico, tem ampliado seu significado em extensão que tem invadido campos que nada tem em comum com a Física. Facilmente as pessoas admitem a existência de um fluido magnético, uma força extra-terrena e hipotética emitida por alguém, capaz de transmitir sensações a outros: diz-se que essa pessoa possui sensibilidade magnética. Em contexto semelhante ouve-se frequentemente o termo sensação magnética e magnetismo como sendo sinônimos e possuindo uma origem de hipnotismo, sugestão e telepatia.

As fronteiras primitivas entre mágica, religião e medicina não são muito bem definidas e a palavra magnetismo poderia migrar com o tempo de um campo a outro e se fixar na mente humana por milhares de anos. E de fato, ainda hoje essa confusão não tem desaparecido completamente porque fenômenos muito diferentes são incluídos sob a palavra magnetismo: a força misteriosa e bela que mantém dois seres humanos juntos, a energia obscura com a qual santarrões e profetas curam pessoas de algum tipo de doença, as

poções mágicas e a enorme habilidade dos ilusionistas ( incluídos os ditadores ) e o poder dos anéis e braceletes. Tudo isso deriva de uma força misteriosa atrativa que age à distância , através da matéria e que pode passar de um objeto a outro.

O trabalho que desenvolvemos nada tem a ver com tudo isso. Mesmo para pessoas que acreditam, por razões diversas, nos poderes sobrenaturais do magnetismo, pensamos que por longo tempo e cada vez mais elas vão utilizar na sua vida diária algum tipo de magneto permanente. É sobre as características e propriedades desses materiais que trata esse trabalho.

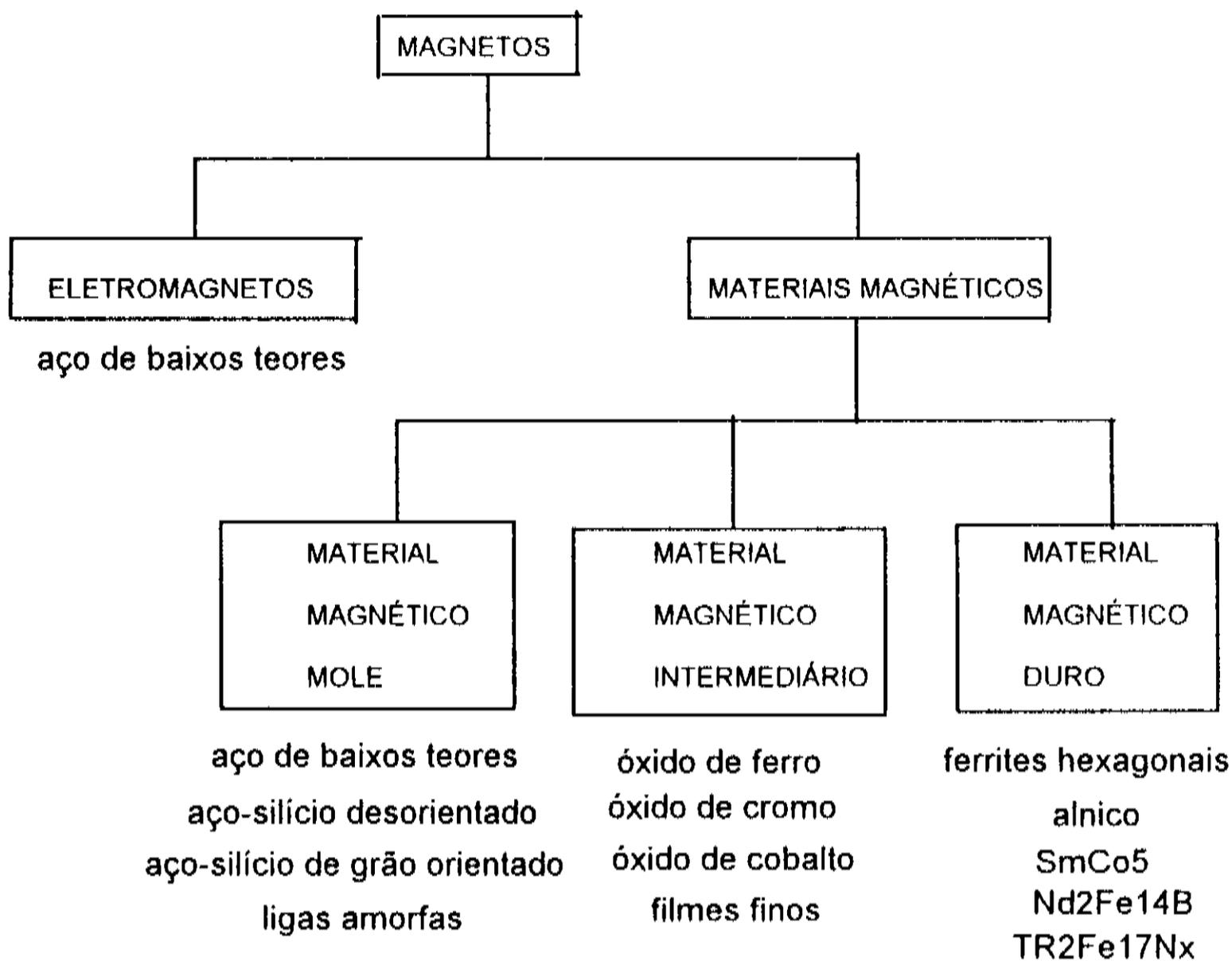
## 1.2- Considerações Gerais

Um magneto é um dispositivo que pode ser usado para criar indução magnética em determinado volume de espaço onde a indução poderá ser usada com propósitos específicos. A indução magnética pode ser gerada ou por corrente elétrica em um condutor ou por polos de um material magnetizado. No primeiro caso, o dispositivo é conhecido como um eletromagneto, enquanto no segundo, ele é chamado de magneto permanente. Essa distinção leva a uma primeira divisão na classificação dos magnetos, que é mostrada na figura 1.2.1

Um magneto permanente é um dispositivo muito especial porque é essencialmente um armazenador de energia, que é colocada no material quando ele é primeiro magnetizado. Se a composição desse dispositivo é adequada e se ele é bem desenhado e mantido, a magnetização, e portanto a energia, permanece constante indefinidamente.

A energia se manifesta na indução magnética externa do magneto que fica disponível para uso, porém, essa energia não é diminuída por utilização repetida, porque nenhum trabalho é realizado sobre o ambiente pela indução magnética.

Como mostrado na figura 1.2.1, os materiais magnéticos são divididos em três grandes classes: duros, intermediários e moles, e estão relacionados os principais representantes de cada classe. Um material mole é facilmente magnetizado e desmagnetizado, enquanto que para um material duro, a dificuldade para ambos os processos é bem maior.



**Figura 1.2.1- Classificação dos materiais magnéticos.**

A curva de magnetização de um material relaciona a dependência da densidade total de fluxo,  $B$ , com o campo magnético aplicado,  $H$ . A razão dessas duas grandezas define a permeabilidade magnética do material,  $\mu$ .

$$\mu = B/H$$

O parâmetro  $\mu$  não é a derivada  $dB/dH$  da curva de magnetização, mas a inclinação da reta que passa pela origem até a um ponto particular da curva  $B$  versus  $H$ .

Materiais magnéticos moles possuem alta permeabilidade magnética e um campo coercivo da ordem de 1.0 Oe. Materiais magnéticos intermediários possuem campo coercivo tipicamente da ordem de 1.0

kOe. Materiais magneticamente duros requerem alta coercividade, da ordem de 10 kOe, que os torna resistentes à desmagnetização durante seu uso. Outra característica importante é possuírem grande produto-energia,  $(B \cdot H)_{\max}$ , para minimizar seu tamanho e reduzir os custos de produção.

Os primeiros materiais utilizados como magnetos permanentes apareceram no final do século XIX [1, 2], derivados de aço e contendo aproximadamente 5% de tungstênio. Seu uso foi suplantado, durante a Primeira Guerra Mundial, pelo aço-cromo de custo inferior, mas em ambos os casos, as coercividades eram menores que 0.1kOe. Em 1917, pesquisadores japoneses obtiveram um aço contendo de 30 a 40% de cobalto, mais tungstênio e cromo, que elevou a coercividade a 0.23 kOe. Ainda hoje é considerado o melhor magneto permanente confeccionado com aço. A dureza magnética desses aços é provavelmente devido à obstáculos criados por "microstress" e inclusões que impedem o movimento das paredes de domínios. Seu principal constituinte é a martensita, que é metaestável, num estado de alto "stress" residual e o tratamento de têmpera consegue só parcialmente aliviar esse "stress".

Em 1931 Mishima, no Japão, desenvolveu a primeira de uma série de ligas, atualmente chamadas de Alnico, cujos principais elementos são Fe (58%), Ni (30%) e Al (12%) e que possuíam coercividade um pouco maior que 0.4 kOe [1, 2]. Diferentemente dos magnetos à base de aço, a liga de Mishima não contém carbono e portanto nenhuma formação martensítica está envolvida. O mecanismo de sua dureza é diferente daquela encontrada no caso dos aços. A adição de cobre e cobalto fez crescer modestamente a

coercividade e mais tarde a dopagem com titânio não revelou grandes aumentos nos parâmetros magnéticos da liga.

A ferrite de bário foi desenvolvida como material magnético comercial em 1952 na Holanda e mais recentemente sua aplicação tem cedido lugar à ferrite de estrôncio. O nome hexaferrite é um termo mais geral usado para ambos materiais. A ferrite de bário,  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tem estrutura hexagonal e alta anisotropia magneto-cristalina. O eixo c é de fácil magnetização com constante de anisotropia  $K = 3.3 \times 10^6$  ergs/cm e magnetização de saturação de  $380 \text{ emu/cm}^3$  [1, 2].

Na década de 60, novas amostras magnéticas de compostos intermetálicos à base de terra-rara começaram a aparecer [1, 2]. A mais representativa dessa família é  $\text{SmCo}_5$  por suas propriedades magnéticas muito atrativas como magneto permanente. O preço de ambos constituintes fez com que novas alternativas surgissem em curto período de tempo: a substituição de Sm por "mischmetal" ( uma solução sólida de várias terras-raras, com preço bem inferior ao Sm ) reduziram os custos do composto, sem alterar substancialmente as características magnéticas da liga. Entretanto, o Co foi mantido intacto, sob pena de não se conseguir o mesmo desempenho nas aplicações.

Em 1983, um novo material, altamente magnético, contendo Neodímio, Ferro e Boro, foi desenvolvido por Sagawa e colaboradores no Japão [3]. Essa descoberta foi especialmente importante porque esse novo material magnético não contém Cobalto, um elemento estratégico e caro que é o principal constituinte do melhor magneto permanente conhecido até então,  $\text{SmCo}_5$ . A descoberta do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , conhecido também por fase  $\Phi$ , possui um máximo

produto energia,  $(BH)_{\max}$ , próximo de  $250 \text{ kJ/m}^3$  e seu desempenho é devido à alta anisotropia magnetocristalina, combinada com alta magnetização de saturação,  $M_s$ , igual a  $1.6\text{T}$ . Ambas as propriedades são fundamentais para se obter boa remanência,  $B_r$ , e boa coercividade,  $H_c$ , nas aplicações industriais.

A tabela 1.2.1 compara diversos materiais magnéticos duros para uso como magnetos permanentes.

Material	$T_c(\text{K})$	$B_r(\text{T})$	$H_c(\text{kA/m})$	$(BH)_{\max}(\text{kJ/m}^3)$
Aço Magnético (1)	1000	0.80	22	6
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (2)	720	0.38	280	28
Alnico	1100	1.26	75	40
$\text{Sm}_5\text{Co}$	1020	0.98	760	175
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	590	1.30	1100	240

(1) - com 17% de Co.

(2) - Hexaferrite 6 (anisotrópica)

**Tabela 1.2.1 - Características magnéticas de alguns materiais**

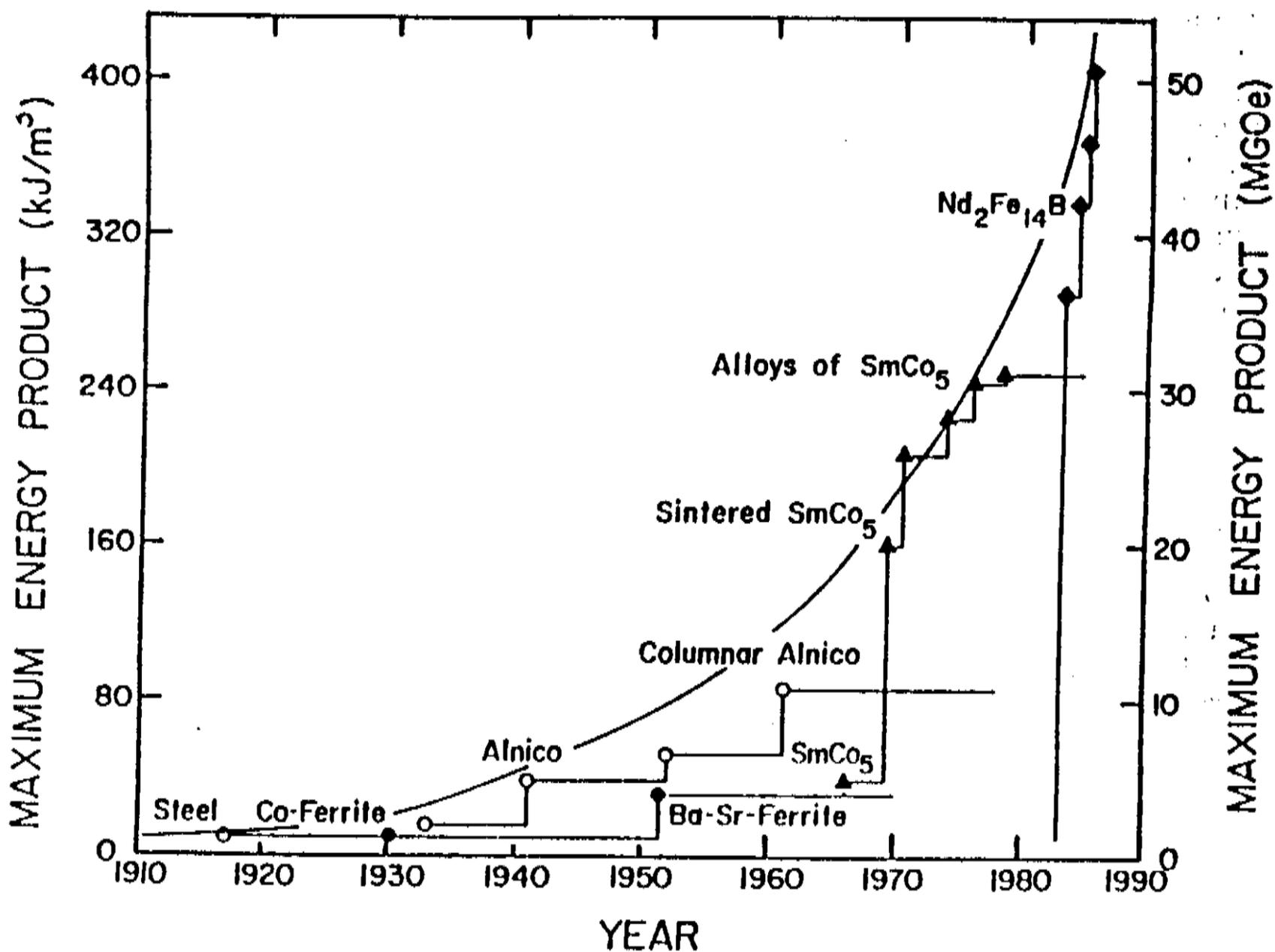
A figura 1.2.2 mostra a evolução, no século XX, do produto energia em função do tempo. A exponencial que aparece no quadro corresponde à equação:

$$(BH) = 9.6 \exp [ ( \text{ano} - 1910 ) / \tau ] , \text{ com } \tau = 20 \text{ anos}$$

Com esse ajuste é possível ver que o máximo produto energia dos materiais magnéticos duros tem

crescido por um fator  $e$ , ou 2.7, a cada 20 anos, nos últimos 80 anos.

Esse crescimento oferece um desafio para que novos materiais magnéticos venham a ser desenvolvidos.



**Fig. 1.2.2- Evolução temporal do produto energia dos magnetos duros no século XX.**

Os compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  (TR. = terra-rara) são conhecidos há longo tempo e não têm sido utilizados como magnetos permanentes devido às suas baixas temperaturas de Curie e também às suas moderadas anisotropias magnetocristalinas [4], embora os momentos magnéticos do Fe nesses compostos tenham quase a mesma magnitude encontrada no ferro metálico [5].

Em 1990, Coey e Sun [6] reportaram a

redescoberta dos compostos  $TR_2Fe_{17}$  com um componente intersticial - nitrogênio - que elevava drasticamente a temperatura de Curie. Além disso, no caso em que TR é Sm, o composto apresenta anisotropia uniaxial, em contraste com as outras TR, onde a anisotropia é basal.

Esse material é hoje o centro de atenções para o desenvolvimento de novo magneto convencional.

### 1.3 - Objetivos

Estão listados abaixo os principais objetivos que direcionaram nosso trabalho sobre nitretos metálicos.

1 - Obtenção das fases nitretos para terras-raras leves (Pr, Nd e Sm). Avançamos nosso estudo para o Gd e terras-raras pesadas (Tb, Dy e Ho).

2 - Estudo da nitretação como função da quantidade de gás absorvida isotermicamente pela amostra.

3 - O processo de absorção foi estudado em função da temperatura para diversas ligas.

4 - Foi analisada a reversibilidade da reação para a formação da fase nitreto. Utilizamos amostras com diversas concentrações nominais.

5 - A expansão volumétrica da rede, devido à absorção de nitrogênio, origina campos de tensões no interior das partículas. Esse efeito foi analisado termomagneticamente observando a transição magnética da fase 2:17 pura.

6 - Para algumas amostras estudamos o efeito verificado pela substituição do Fe pelo Co. Observamos a quantidade de gás absorvida por essas ligas cobaltadas até a saturação e a variação da temperatura de Curie para esses novos nitretos.

7 - A similaridade com o processo de hidretação em fases intermetálicas nos conduziu naturalmente à procura de um patamar no caso da nitretação.

# CAPÍTULO 2

## Revisão Bibliográfica

**OBJETIVO** - Esse capítulo tem por finalidade fornecer uma revisão das características estruturais e magnéticas dos compostos intermetálicos  $TR_2M_{17}$  e dos nitretos para o caso onde  $M = Fe$ . Foi feita uma revisão de resultados publicados sobre a difusão do nitrogênio nos sistemas  $TR_2Fe_{17}$ .

### 2.1 - Introdução

Uma grande variedade de materiais magnéticos duros é encontrada nos sistemas intermetálicos terra-rara (TR)-metal de transição (M). Devido às largas diferenças de raios atômicos e eletronegatividades entre os elementos TR e M, numerosos compostos podem ser estabilizados nesses sistemas. Os elementos TR têm propriedades químicas muito semelhantes e por isso para um dado elemento M, compostos isoestruturais são muitas vezes obtidos para diferentes terras-raras. Como exemplo, a figura seguinte, (2.1.1), resume as possibilidades de formação dos compostos TR-Co [7].

As propriedades magnéticas desses compostos são devido a efeitos combinados de elétrons  $f$  localizados das terras-raras e elétrons itinerantes  $d$  do metal de transição. A anisotropia magnetocristalina é causada principalmente pelos elétrons  $f$ , embora em alguns casos a contribuição da banda  $d$  possa ser relevante [7]. Alguns compostos apresentam, como certos metais de transição, altas temperaturas de Curie devido à forte interação de troca  $d$ - $d$  entre os átomos M da rede.

Interação de troca, campo elétrico cristalino e acoplamento spin-órbita são as interações básicas que governam o magnetismo de materiais magnéticos duros. Elétrons que podem originar o comportamento magnético de interesse através dessas interações básicas são elétrons

desemparelhados, isto é, camadas eletrônicas parcialmente cheias quando eles são localizados ou bandas de energia parcialmente cheias quando são itinerantes. Caso contrário esses elétrons estão em um estado coletivo não degenerado de spin zero e momento orbital nulo que origina somente diamagnetismo.

Essas propriedades discutidas acima são características para os compostos intermetálicos TR-M, porém, os pontos de interesse em nosso trabalho são aqueles de estequiometria  $TR_2M_{17}$  e basicamente nosso estudo foi centrado para o caso onde  $M=Fe$ . A próxima seção tem como objetivo fornecer um resumo das propriedades das fases 2:17.

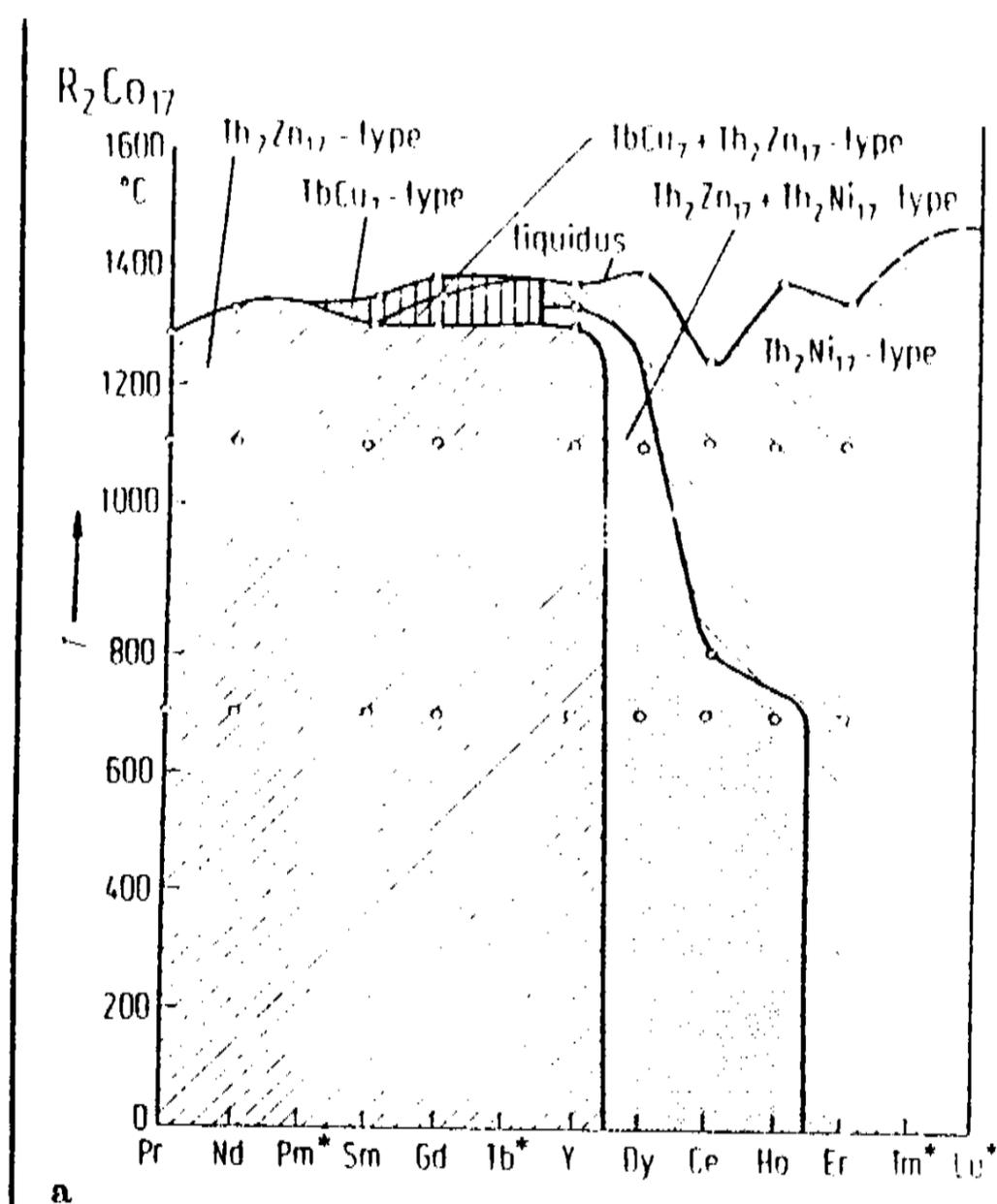


Fig. 2.1.1 - Compostos TR-Co.

## 2.2 - Compostos $TR_2M_{17}$

A fase 2:17 é, em geral, formada periteticamente a altas temperaturas e duas estruturas cristalinas são produzidas. Para as terras-raras leves, incluindo o ítrio e com exceção do lantânio, os compostos se cristalizam na forma romboedral cujo protótipo é  $Th_2Zn_{17}$ . Para as terras-raras pesadas após o disprósio, a estrutura é hexagonal com protótipo  $Th_2Ni_{17}$ .

Para os elementos centrais da série, Gd, Tb e Dy, ambas as estruturas podem existir [9]. A célula elementar de forma hexagonal possui 38 átomos, sendo 4 de terra-rara e 34 de metal de transição. No caso da estrutura romboedral a célula elementar possui 57 átomos, sendo 6 T.R. e 51 M.T..A figura 2.2.1 mostra as duas estruturas para os compostos da fase 2:17 [10].

A tabela 2.2.1 resume as estruturas dos sistemas 2:17 e indica a possibilidade de mais de uma estrutura para o mesmo composto intermetálico.

## 2.3 - Compostos $TR_2M_{17}$ .

Para os sistemas  $TR_2Fe_{17}$  e  $TR_2Ni_{17}$  a ordem ferromagnética ocorre somente a baixas temperaturas. A mais alta temperatura de Curie ocorre para o composto  $Gd_2Fe_{17}$  (200 °C) e a mais baixa se verifica para  $Ce_2Fe_{17}$  (-200 °C).

As tabelas 2.3.1 e 2.3.2 mostram as temperaturas de Curie e magnetização de saturação dos compostos 2:17 com  $M = Fe$  e  $Ni$ , respectivamente.

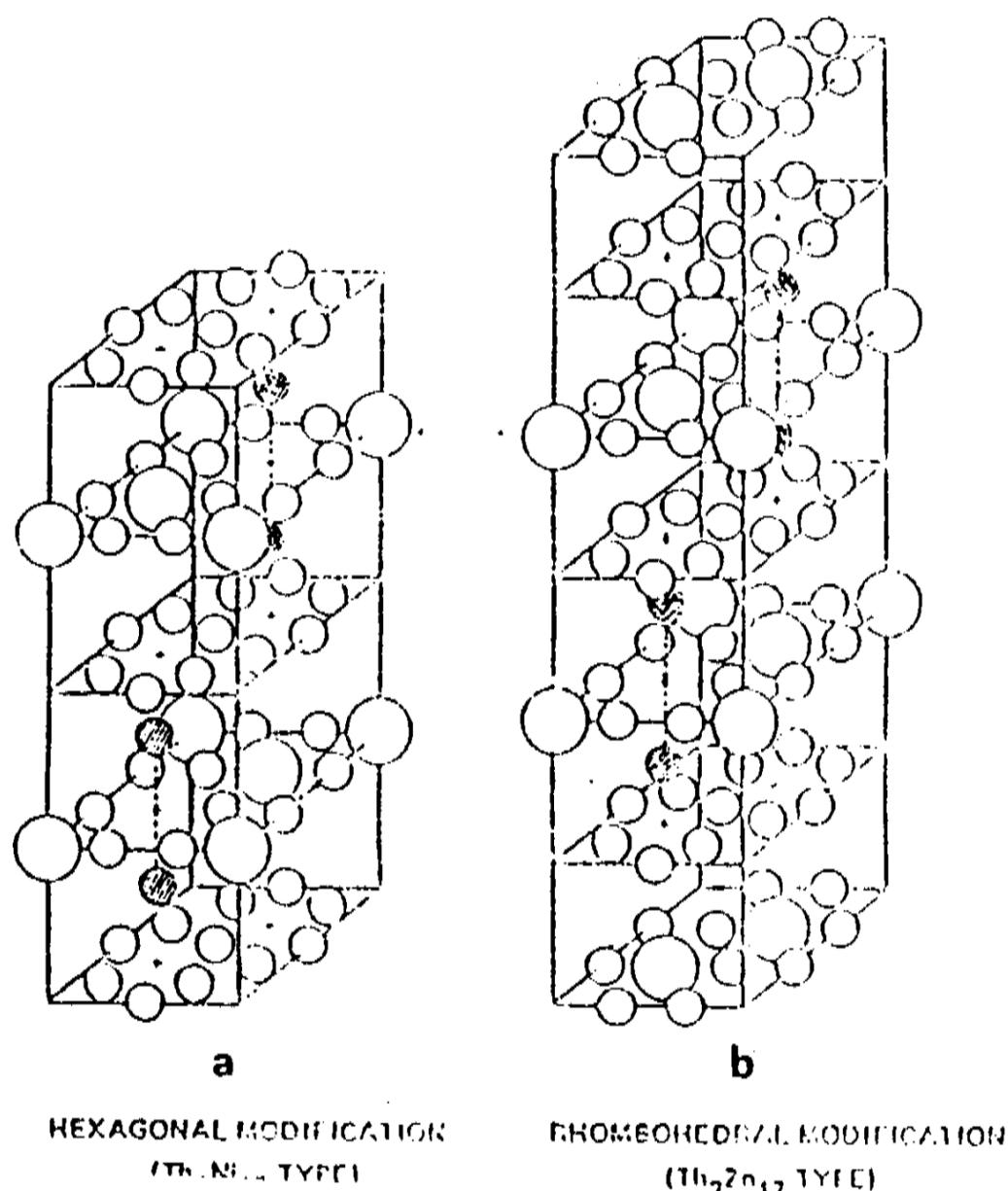


Fig. 2.2.1 - Estruturas Romboedral (a) e Hexagonal (b) modificadas. Os átomos maiores representam a TR e os menores são metal de transição. Os sítios "dumbbell" estão marcados por átomos hachurados.

A fase 2:17 apresenta baixa temperatura de *Curie* para todas as terras-raras contendo *Fe* ou *Ni*. Em particular, para os compostos  $TR_2Fe_{17}$  a integral de troca é muito mais fraca quando comparada com o Fe puro que possui  $T_c$  próximo a 780 °C, enquanto os compostos intermetálicos 2:17 possuem temperaturas

críticas menores que 200 °C. A origem dessa diminuição da temperatura de *Curie* é atribuída à curta distância entre os átomos nos sítios "*dumbbell*" ( 6c-romboedral e 4f- hexagonal ) [11].

Qualitativamente podemos compreender o mecanismo de redução de  $T_c$  usando a curva de Bethe-Slater para metais de transição. Esses metais possuem a banda 3d parcialmente cheia e para distâncias Fe-Fe

TR	Fe		Co		Ni
Ce	H	R	R		-
Pr	R		R		-
Nd	R		R		H
Sm	R		H1	R	H
Gd	H1	R	H1	R	H
Tb	H1	R	H1	R	H
Y	H1	R	H1	R	H
Dy	H		H1	R	H
Ho	H		H		H
Er	H		H		H
Tm	H		H		-
Yb	H		H		-
Lu	H		-		-

Tabela 2.2.1- Estruturas dos compostos intermetálicos 2:17. H = hexagonal; R = romboedral; H1 indica que o composto pode ser obtido nessa estrutura fazendo um "quenching" ou "splat cooling".

da ordem de 2.42 Å a integral de troca é negativa e para sistemas  $TR_2Fe_{17}$  os sítios 4f e 6c ocupados pelos

átomos de Fe estão separados por distâncias próximas de 2.4 Å. O acoplamento entre os átomos do metal de transição e as TR nos compostos TR<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> e TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> se processa ferromagneticamente para terras-raras leves e antiferromagneticamente para as terras-raras pesadas a partir do Gd inclusive.

TR	$\mu_B$ /f.u.	T <sub>c</sub> (K)
Y	35.7	300
Ce	30.6	70
Pr	29.9	282
Nd	30.0	327
Sm	-	395
Gd	21-23	472
Tb	16.8	408
Dy	15.6	363
Ho	15.0	325
Er	16.4-18.0	310
Tm	-	271
Lu	34.7	100

**Tabela 2.3.1- Magnetização de saturação e temperatura de Curie para compostos TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>.**

O sistema 2:17 à base de Co tem sido mais extensivamente estudado por que os compostos TR<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> possuem temperatura de Curie acima de 700 °C. Para Gd e Lu tem-se um máximo em T<sub>c</sub> de 937 °C. As transições ocorrendo a temperaturas muito elevadas, indicam uma interação de troca muito mais forte entre os átomos de Co na rede do que no caso dos compostos isoestruturais 2:17 à base de Fe ou de Ni.

A tabela 2.3.3 resume as informações sobre as temperaturas de *Curie* e magnetização do sistema  $TR_2Co_{17}$ .

TR	$\mu_B/f.u.$	$T_c$ (K)
Sm	4.5	160
Gd	8.8	205
Tb	8.5	178
Dy	8.1	168
Ho	12.2	162
Er	9.1	166
Tm	7.3	152
Lu	5.0	-

**Tabela 2.3.2- Magnetização de saturação e temperatura de *Curie* para compostos  $TR_2Ni_{17}$ .**

Observa-se um aumento gradual da temperatura de *Curie* quando se percorre a série dos lantanídeos e o aparecimento de dois máximos: um para o Gd e outro para o Lu, como consequência de uma diminuição do parâmetro de rede e redução da distância interatômica Co-Co e consequentemente uma interação de troca mais forte.

Os sistemas  $TR_2Co_{17}$ , em sua maioria, apresentam anisotropia magnética basal, sendo que para as terras-raras Sm, Er e Tm a anisotropia é uniaxial com campos de anisotropia de 65, 18 e 18 kOe, respectivamente.

A anisotropia magnetocristalina dos compostos  $Er_2Co_{17}$  e  $Tm_2Co_{17}$  é mais fraca quando comparada com a do  $Sm_2Co_{17}$  porque a anisotropia basal do Co

quase cancela a anisotropia uniaxial das terras-raras Er e Tm [11].

TR	$\mu_B/f.u.$	$T_c$ (K)
Ce	26.1	1080
Pr	32.9	1170
Nd	32.1	1155
Sm	23.6	1190
Gd	14.4	1210
Tb	10.8	1185
Dy	8.3	1165
Ho	7.8	1180
Er	10.6	1180
Tm	13.6	1180
Yb	20.5	1184
Lu	27.4	1210

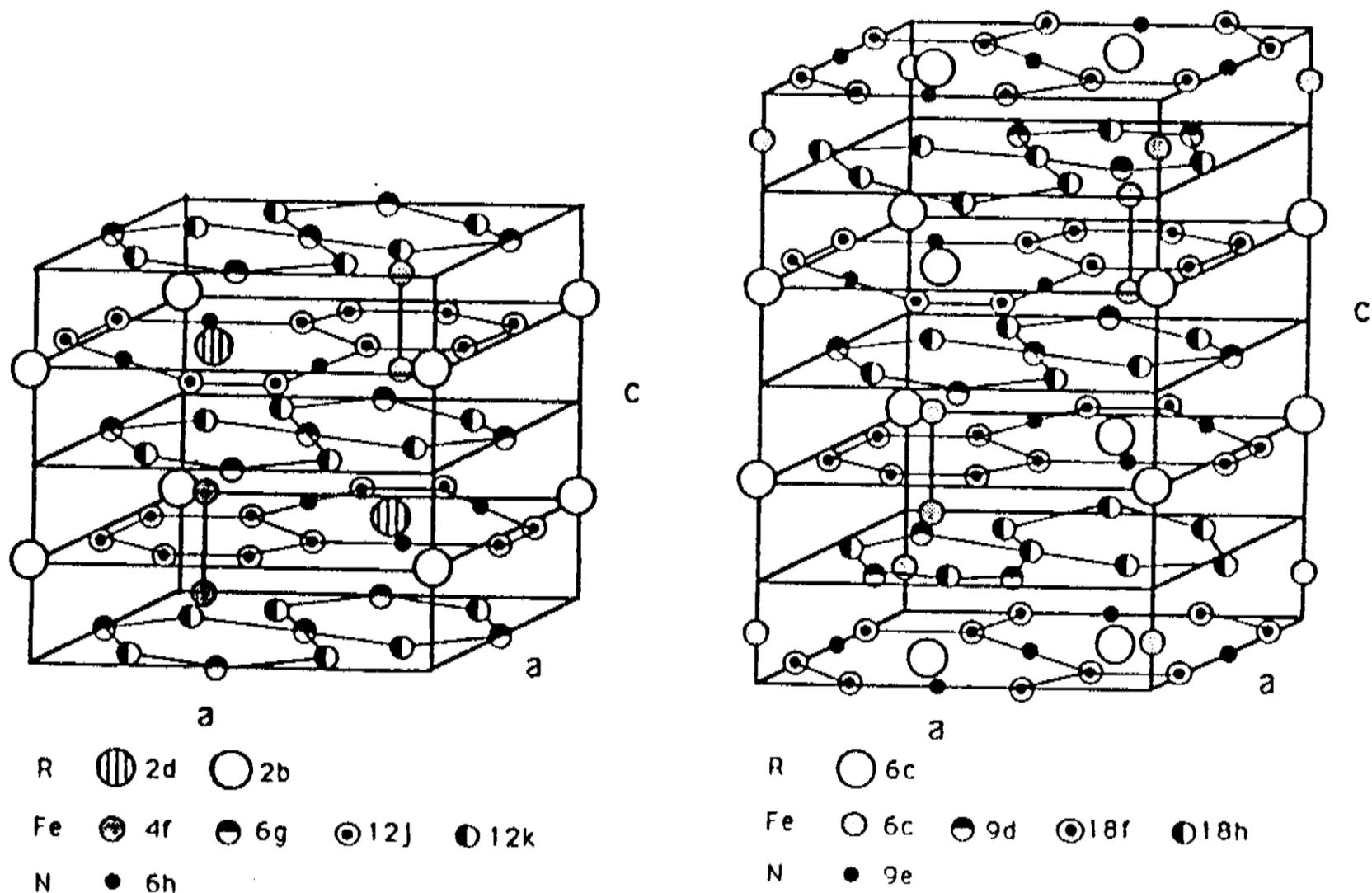
**Tabela 2.3.3 - Magnetização de saturação e  $T_c$  dos compostos  $TR_2Co_{17}$ .**

## 2.4 - Nitretos Metálicos

A fase 2:17 pode absorver uma quantidade apreciável de gás, como o  $H_2$  e o  $N_2$ , sob determinadas condições de temperatura e pressão. O gás penetra no material sob forma atômica e os átomos ocupam sítios intersticiais preservando a estrutura cristalina do composto intermetálico. Para hidrogênio a absorção se verifica aproximadamente a 250 °C e a pressões abaixo da atmosférica. A temperatura de *Curie* dos hidretos aumenta modestamente e não há indicação de uma forte anisotropia magnetocristalina uniaxial [6]. Além dessas características que os tornam pouco atrativos para serem utilizados como ímãs permanentes, a reação com o hidrogênio é completamente reversível e isto limita a faixa de temperatura de operação do ímã permanente a 250 °C.

Já a absorção de nitrogênio pelos compostos  $TR_2Fe_{17}$  tem mostrado efeitos dramáticos nas propriedades magnéticas desses materiais. A temperatura de *Curie* aumenta substancialmente e para todas as terras-raras ela fica próxima a 450 °C. No caso do Sm verifica-se uma forte anisotropia magnetocristalina uniaxial a temperatura ambiente, enquanto que para as demais terras-raras a anisotropia permanece basal após a formação dos nitretos ternários.

A figura 2.4.1 mostra as estruturas cristalinas dos nitretos  $TR_2Fe_{17}N_3$  e detalha os sítios ocupados pelas TR, pelo Fe e pelos átomos de nitrogênio [12]. Os sítios disponíveis para a inserção intersticial permitem obter a estequiometria  $TR_2Fe_{17}N_3$ . O processo de nitrogenação não muda a simetria do



**Fig. 2.4.1 - Estrutura cristalina de  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  hexagonal(esquerda) e romboedral (direita).**

cristal mas é observada uma expansão na rede de 6 a 7% em volume. A tabela 2.4.1 indica a estrutura cristalina, os parâmetros de rede e a variação volumétrica da fase 2:17 pura e nitretada. Os parâmetros de rede,  $\underline{a}$  e  $\underline{c}$ , indicam que a nitrogenação provoca uma expansão anisotrópica da célula unitária e ela se verifica principalmente no plano basal, pois para todos os compostos nitretados tem-se  $\Delta a/a > \Delta c/c$ . Observa-se uma expansão anômala no caso do Ce e ela pode ser atribuída a dois fatores diferentes. 1)- Uma possível mudança da valência do cério de tetraavalência no intermetálico puro para trivalente no nitreto. Isso levaria a uma contribuição adicional na razão  $\Delta V/V$ . 2)- o composto  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  possui magnetoestrição nula à temperatura ambiente [9]. A quantidade máxima de nitrogênio absorvida pelos compostos 2:17, reportada na literatura, pode variar dependendo não só da terra-rara mas também das condições sob as quais foram realizados os experimentos.

Composto	Estrutura	a (nm)	c(nm)	$\Delta V/V(\%)$
$Ce_2Fe_{17}$	$Th_2Zn_{17}$	0.847	1.232	8.24
$Ce_2Fe_{17}N_{2.8}$	$Th_2Zn_{17}$	0.873	1.265	
$Pr_2Fe_{17}$	$Th_2Zn_{17}$	0.857	1.242	6.65
$Pr_2Fe_{17}N_{2.5}$	$Th_2Zn_{17}$	0.877	1.264	
$Nd_2Fe_{17}$	$Th_2Zn_{17}$	0.856	1.244	6.45
$Nd_2Fe_{17}N_{2.3}$	$Th_2Zn_{17}$	0.876	1.263	
$Sm_2Fe_{17}$	$Th_2Zn_{17}$	0.854	1.243	6.36
$Sm_2Fe_{17}N_2$	$Th_2Zn_{17}$	0.873	1.264	
$Gd_2Fe_{17}$	$Th_2Zn_{17}$	0.851	1.243	6.89
$Gd_2Fe_{17}N_{2.4}$	$Th_2Zn_{17}$	0.869	1.266	
$Tb_2Fe_{17}$	$Th_2Zn_{17}$	0.845	1.241	6.54
$Tb_2Fe_{17}N_{2.3}$	$Th_2Zn_{17}$	0.866	1.266	
$Dy_2Fe_{17}$	$Th_2Ni_{17}$	0.845	0.830	6.52
$Dy_2Fe_{17}N_{2.8}$	$Th_2Ni_{17}$	0.864	0.845	
$Ho_2Fe_{17}$	$Th_2Ni_{17}$	0.844	0.828	6.56
$Ho_2Fe_{17}N_{3.0}$	$Th_2Ni_{17}$	0.862	0.845	
$Er_2Fe_{17}$	$Th_2Ni_{17}$	0.842	0.827	6.78
$Er_2Fe_{17}N_{2.7}$	$Th_2Ni_{17}$	0.861	0.846	
$Tm_2Fe_{17}$	$Th_2Ni_{17}$	0.840	0.828	6.59
$Tm_2Fe_{17}N_2$	$Th_2Ni_{17}$	0.858	0.847	
$Lu_2Fe_{17}$	$Th_2Ni_{17}$	0.839	0.826	6.68
$Lu_2Fe_{17}N_{2.7}$	$Th_2Ni_{17}$	0.857	0.848	
$Y_2Fe_{17}$	$Th_2Ni_{17}$	0.848	0.826	-
$Y_2Fe_{17}N_{2.6}$	$Th_2Ni_{17}$	0.865	0.844	

**Tabela 2.4.1- Características estruturais dos compostos  $TR_2Fe_{17}$  e dos nitretos correspondentes [9,11].**

Em sua primeira comunicação Coey et al [6] apontaram o intervalo de 2 a 3 átomos de nitrogênio por fórmula unitária e em outro artigo subsequente [13] são apresentadas concentrações variáveis para outros compostos nitretados ( TABELA 2.4.1 ). Buschow et al [9] cita uma única concentração de 2.5 átomos/f.u. para diversas ligas estudadas. J. P. Liu et al [14] reportam 2.7 átomos/f.u. para vários compostos. Em uma recente comunicação, T. Iriyama e colaboradores [15] estudam o nitreto formado com concentração máxima de 6.6 átomos de nitrogênio na célula unitária. O experimento foi realizado com fluxo contínuo de uma mistura de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2$  no intervalo de 400 a 565 °C por períodos de tempo variáveis. Uma das consequências dessa alta densidade de átomos nas posições intersticiais da fase 2:17 é a amorfização do composto e consequente perda das propriedades magnéticas. Obtivemos resultado semelhante para o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  submetido a altas pressões e os resultados serão discutidos nesse trabalho. Existem indicações de haver uma concentração máxima de nitrogênio além da qual algumas propriedades da liga ficam comprometidas e a estrutura cristalina se modifica irreversivelmente. Esse limite parece estar próximo a 3 átomos/f.u., que é a quantidade máxima permitida pelo esquema de preenchimento dos sítios octaédrais das estruturas dos compostos 2:17.

As propriedades estruturais e magnéticas dos nitromagnetos têm merecido uma quantidade crescente de artigos que analisam os variados tipos de nitretos metálicos. O processo usual de se obter esses nitretos consiste na pulverização mecânica de uma matriz  $\text{TR}_2\text{M}_{17}$  até determinada granulação de interesse, e em seguida, o pó é aquecido a uma temperatura superior a 300 °C, ficando exposto a uma atmosfera de nitrogênio.

Com esse procedimento, e variando-se o tempo de reação, a fase nitreto,  $TR_2Fe_{17}N_x$ , é obtida para  $x$  variável.

Pouca ênfase tem sido dada, entretanto, ao processo de difusão do nitrogênio na matriz metálica  $TR_2M_{17}$ . É conhecido que tanto para o  $H_2$  como para o  $N_2$  as moléculas são rompidas na superfície metálica e se difundem como átomos para o interior do metal, ocupando sítios intersticiais na célula unitária.

A reação entre nitrogênio gasoso e a série intermetálica  $TR_2Fe_{17}$  foi estudada por Coey et al [16] por análise piezotérmica usando pó de granulação média de 2  $\mu m$ . A cinética de difusão foi examinada para o composto  $Sm_2Fe_{17}$  pulverizado. Supondo que as partículas sejam esféricas e com coeficiente de difusão constante, a fração de massa total absorvida no tempo  $t$  pode ser escrita como [16]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum n^2 \exp \left[ -\frac{D_c n^2 \pi^2 t}{r^2} \right]$$

com  $n \geq 1$  e  $r$  = raio da partícula. A constante  $D_c$  é representada por:

$$D_c = D_0 \exp \left[ -\frac{E_m}{kT} \right]$$

onde  $E_m$  é a energia de ativação para a difusão do nitrogênio.

Os valores calculados para os parâmetros  $D_0$  e  $E_m$  são  $1.95 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $78 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente, no intervalo de temperatura de 350 a 550  $^\circ\text{C}$ . O valor do coeficiente de difusão,  $D_c$ , a 500  $^\circ\text{C}$ , é  $8 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [16].

A análise descrita acima supõe que seja possível descrever o processo de difusão utilizando-se a solução da segunda lei de Fick em coordenadas polares,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r\partial r} \right]$$

para o caso onde  $D_0$  e a concentração superficial são constantes e não há formação de uma segunda fase.

A discussão complementar dos valores de  $D_0$  e  $E_m$  obtidos por Coey [16] aparece em artigo posterior de Skomsky e Coey [17] no qual os autores consideram também o processo de difusão do nitrogênio no composto  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Enquanto o valor numérico da energia de ativação está no intervalo observado para o nitrogênio em metais, o pré-fator  $D_0$  calculado em [16] tem valor fisicamente não razoável. Uma possível causa para essa discrepância é que durante o processo de nitrogenação as propriedades do material sofrem alterações causadas por "stress" mecânico. A nova determinação desses parâmetros obtida em [17] são 133 kJ/mol para a energia de ativação e 1.02 mm<sup>2</sup>/s para o pré-fator  $D_0$ . Ambos os valores podem ser considerados típicos para o nitrogênio em metais.

A difusão é tratada por esses autores [17] considerando o sistema gás-solução sólida ao invés de mistura de duas fases  $\alpha\text{-Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  e  $\beta\text{-Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ . A primeira hipótese está fundamentada, segundo critério dos autores [17], em evidências experimentais obtidas em temperaturas típicas que favorecem a formação gás-solução sólida. Nessas condições as partículas não completamente nitretadas deveriam apresentar um perfil não-homogêneo na temperatura de *Curie* e no caso limite de  $x \approx 3$  at. de N/f. u.,  $T_c$  alcançaria o valor

característico para o nitreto saturado. Essas conclusões estão novamente em desacordo com nossos resultados sobre a formação da fase nitreto em compostos  $TR_2Fe_{17}$  [18, 23] e os perfis de difusão obtidos por [17] são improváveis, considerando nossas medidas realizadas por micro-análise eletrônica e raios-X [19].

Isnard et al [20], analisando por difração de neutrons a cinética de absorção para o composto  $Nd_2Fe_{17}$ , conclui que os átomos de nitrogênio ocupam o sítio 9e e que não existe um nitreto intermediário com fórmula  $TR_2Fe_{17}N_x$  onde  $x$  cresce durante a reação. Estabelecido de outra forma, o sítio 9e (para estruturas romboedrais) é totalmente preenchido desde o início da reação como no nitreto com  $x = x_{max}$  e duas fases,  $TR_2Fe_{17}$  e  $TR_2Fe_{17}N_{x=3}$ , estão em equilíbrio, e somente o percentual dessas fases varia com o tempo de reação.

O mecanismo de difusão de nitrogênio em  $Sm_2Fe_{17}$  foi estudado por H. Kaneko et al [21] utilizando amostras com superfície polida, primeiramente expostas a hidrogênio a 600 °C por 30 minutos e degaseificadas à pressão de  $10^{-3}$  mbar. Subsequentemente, essas amostras foram submetidas a uma atmosfera de  $N_2$  no intervalo de temperatura entre 400 e 600 °C e por tempo variável de 30 min. a 2 horas. A profundidade dos perfis dos átomos absorvidos foi analisada da superfície para o interior por "glow discharge spectroscopy" (GDS). A relação linear obtida entre  $\langle x^2 \rangle$  e  $t$  indica que a taxa de penetração dos átomos de nitrogênio é controlada pelo processo de difusão. Os parâmetros  $D_0 = 2.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D = 9.14 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (a 400 °C) e  $1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (a 600 °C) e a energia de ativação  $E_m = 15.8$

kcal/mol, têm valores muito menores do que aqueles obtidos por Coey [16].

O efeito do tamanho de partícula sobre a difusão do nitrogênio em  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  foi estudado por H. Uchida et al [22], que concluíram que a difusibilidade cresce com a diminuição do tamanho da partícula e o coeficiente pré-exponencial,  $D_0$ , aumenta sensivelmente e se aproxima do valor obtido para amostras macroscópicas. Um aumento discreto foi observado para a energia de ativação. Pela limitada informação sobre a camada de difusão observada por micro-sonda eletrônica, não foi possível decidir se ela é composta de solução sólida saturada, uma fase única de nitreto ou fases múltiplas. É colocado como hipótese que a difusão pode aumentar devido ao "stress" interno capaz de produzir deslocamentos e microtrincas que facilitariam a permeação do gás através do metal.

Apresentamos uma comunicação [23] contendo diversas indicações do processo de difusão que pode ocorrer em compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  nitrogenados. Os resultados foram obtidos por análise termomagnética e por metalografia óptica para amostras na forma de lâminas e para partículas pulverizadas mecanicamente. As conclusões a que chegamos anteciparam os dados estabelecidos pelas referências [20, 21 e 22] e o modelo adotado por Coey [16, 17] está em completa divergência com nossas observações. A análise desses resultados e de outros mais recentes que obtivemos será apresentada e comentada em capítulo subsequente.

De forma mais completa, algumas características de absorção de nitrogênio por  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  foram apresentadas por Uchida et al [24]. Eles concluíram que a taxa de absorção, a uma determinada temperatura, é controlada pela dissociação do  $\text{N}_2$  na

superfície metálica, isto é, a quantidade de gás absorvido, variando-se a pressão, é função linear de  $t^{1/2}$ . O experimento realizado sob altas pressões mostrou a existência de um patamar de equilíbrio para amostras previamente cicladas com hidrogênio. À temperatura de 600 °C, a pressão de equilíbrio é próxima a 50 bar e a saturação ocorre para  $x = 6$  átomos/f.u. Surpreendentemente o difratograma de raios-X mostra um padrão com características cristalinas e picos bem definidos, semelhante àquele obtido para  $x = 2.7$  at.N/f.u., com aumento dos parâmetros de rede quando a quantidade de nitrogênio absorvido cresce. A morfologia das amostras estudadas por esses autores [24] mostra alguns aspectos interessantes dependendo da concentração de nitrogênio absorvido. Para  $x = 3$  átomos/f.u. tem-se uma distribuição não homogênea da concentração de N nas partículas observadas. Quando  $x \cong 5.2$  átomos N/f.u. a formação do padrão das camadas é bastante diferente e depende da pressão externa do gás. Os mecanismos de crescimento se tornam mais complicados e aparecem estruturas na forma de agulha indicando que vários fatores estão envolvidos: regiões com alta concentração de nitrogênio, o aparecimento de deslocamentos e trincas e também "stress" na rede cristalina.

Por observação de partículas de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  parcialmente nitrogenadas, usando microscopia magneto-óptica (efeito Kerr), Mukai e Fujimoto [25] detectaram uma camada de nitreto formada na superfície e sua evolução quando a amostra é aquecida em atmosfera inerte. Concluíram que esse processo de tratamento térmico é efetivo para se conseguir a homogeneização da fase nitreto e que os padrões dos domínios magnéticos se tornam menos espessos quando a concentração decresce. Reproduzimos as condições

experimentais descritas por esses autores [25] para o processo de homogeneização usando o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  e não foi observada qualquer alteração significativa nos padrões anteriormente existentes.

## 2.4.1 - Propriedades Magnéticas

Existem somente quatro materiais que podem ser utilizados para a fabricação de magnetos permanentes cujos produtos energia,  $(B \cdot H)_{\max}$ , excedem 20 MGOe  $\rightarrow$  SmCo<sub>5</sub>, PrCo<sub>5</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

Comercialmente o primeiro e o terceiro deles têm alguma significância, embora o Sm seja de alto custo e o Co representa um metal estratégico. Pesquisadores da área, em diversos laboratórios, têm tentado desenvolver novos materiais magnéticos objetivando aplicações tecnológicas.

Foi citado na secção 2.3 que os compostos 2:17 não apresentam, potencialmente, interesse tecnológico para aplicações como magnetos permanentes por não possuírem, simultaneamente, alta temperatura de Curie e anisotropia magnetocristalina uniaxial à temperatura ambiente. Entretanto, como foi discutido acima, a presença de átomos intersticiais na rede desses compostos altera drasticamente suas propriedades magnéticas. Dentre os compostos TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>, o mais promissor para aplicações tecnológicas como magnetos permanentes é Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> por possuir, à temperatura ambiente, anisotropia magnetocristalina uniaxial. A tabela 2.4.2 mostra as temperaturas de Curie para os compostos 2:17 puros e nitretados e a magnetização de saturação medida à temperatura ambiente com campo pulsado de 8 Tesla [13]. Os campos de anisotropia desses nitretos em geral não são fornecidos na literatura, com exceção de Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> que possui  $B_a \cong 14$ T.

Composto	Estrutura	T <sub>c</sub> (K)	σ <sub>s</sub> (J/K kg)
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	70	0
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.8</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	713	160
Pr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	290	82
Pr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.5</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	728	167
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	330	77
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.3</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	732	178
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	389	100
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.3</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	749	139
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	477	46
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.4</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	758	115
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	404	51
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.3</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	733	96
Dy <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	367	50
Dy <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.8</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	725	115
Ho <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	327	49
Ho <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3.0</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	709	115
Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	296	32
Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.7</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	697	134
Tm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	260	0
Tm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.7</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	690	137
Lu <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	255	0
Lu <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.7</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	678	147
Y <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	325	92
Y <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>2.6</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	694	164

Tabela 2.4.2 - Temperatura de Curie e magnetização de saturação de compostos TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> e dos nitretos [9,11].

A variação dos valores de  $T_c$  indica um máximo para o Gd tanto na fase pura 2:17 como no nitreto, mas o aumento de  $T_c$  é extraordinário para toda série lantanídea.

A variação de  $T_c$  é mostrada na figura 2.4.2. Observa-se uma taxa de crescimento menor para os nitretos do que para as fases puras 2:17 correspondentes no caso de terra-raras leves. A partir do Gd o comportamento inverte-se e a taxa de decréscimo da temperatura de transição é mais acentuada para as fases puras. A análise de  $T_c$  para terras-raras pesadas pode ser feita através da expressão [13]:

$$T_c = 1/2 [ T_{Fe} + ( T_{Fe}^2 + T_{R-Fe}^2 )^{1/2} ]$$

$$\text{onde } T_{Fe} = n_{Fe-Fe} N_{Fe} [4S^* (S^* + 1) \mu_B^2 / 3k ]$$

$$T_R = n_{R-Fe} |g| (N_{Fe} N_R)^{1/2} \{2g [S^* (S^* + 1) J(J+1)]^{1/2} \mu_B^2 / 3k\}.$$

$N_{Fe}$   $N_R$  são os números de átomos por volume unitário,  $\gamma$  é  $2(g-1)/g$ , com  $g$  sendo o fator de Landé,  $J$  é o momento angular da TR,  $S^*$  é o "spin" efetivo devido ao campo cristalino e tem valor 1.03 ;  $n_{Fe-Fe}$  e  $n_{R-Fe}$  são os coeficientes de campo molecular. Os valores desses coeficientes calculados por H. Sun et al [13] são dados abaixo:

Composto	$n_{R-Fe}$	$n_{Fe-Fe}$
$TR_2Fe_{17}$	225	181
$TR_2Fe_{17}N_x$	208	515

**Tabela 2.4.3- Coeficientes de campo molecular (em unidades de  $\mu_0$ ).**

Esses valores indicam que para as terras-raras pesadas a interação Fe-Fe nos nitretos possui um valor

acima do dobro do que na fase 2:17 pura, enquanto que a interação R-Fe é ligeiramente menor.

Os valores da magnetização de saturação para TR leves são maiores do que aqueles obtidos para as TR pesadas, sugerindo a denominação convencional de estrutura de "spin" ferromagnético para TR leves e estrutura ferrimagnética para os intermetálicos com TR pesadas.

O efeito de oxidação da fase nitreto tem sido considerada por J. P. Liu et al [14] porém não de forma

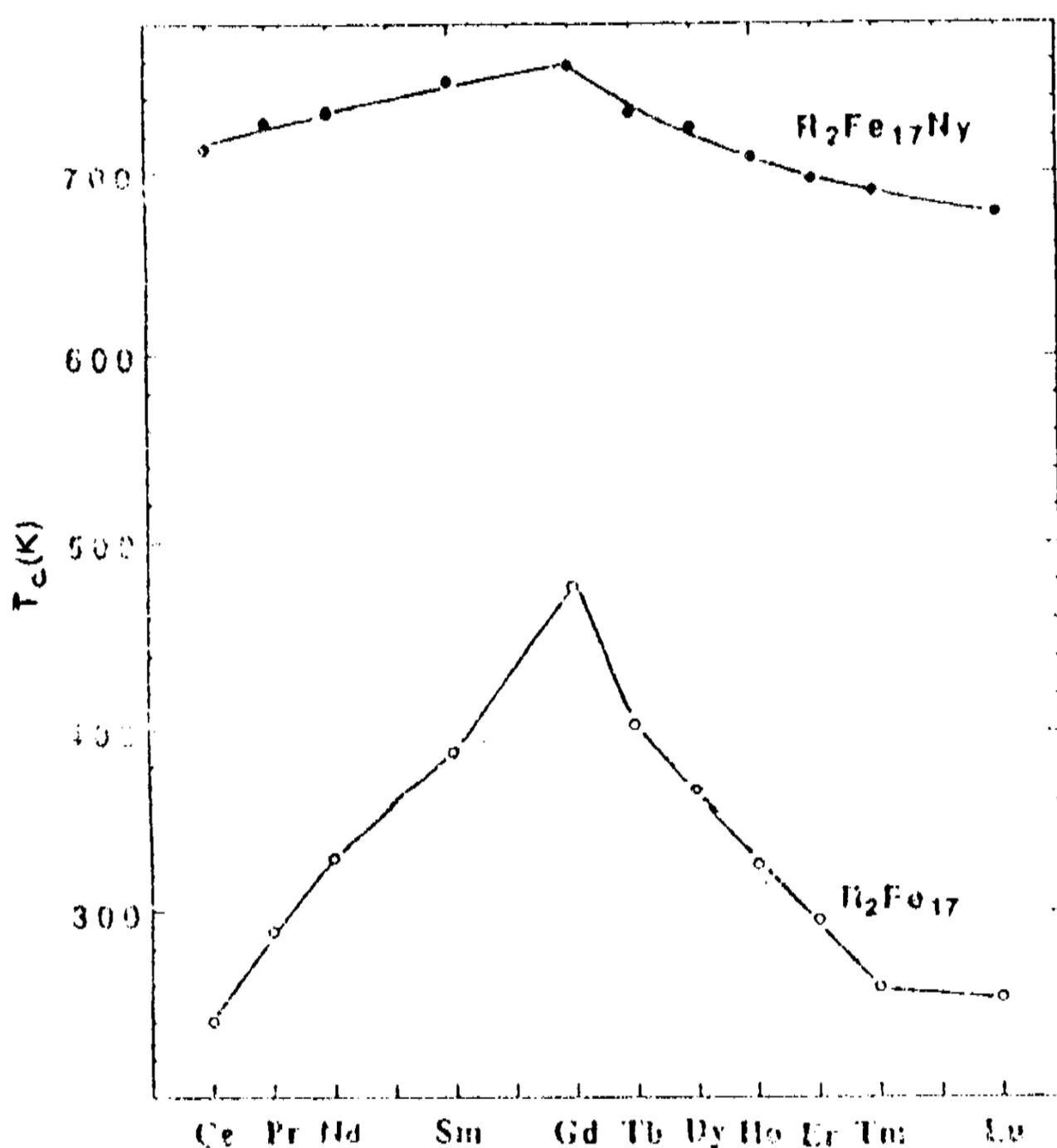
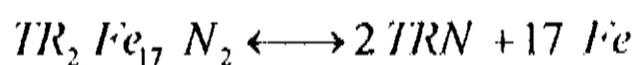


Fig -2.4.2 - Variação do  $T_c$  dos compostos  $TR_2Fe_{17}$  e dos nitretos correspondentes.

definitiva. Os autores concluem que para o composto  $Gd_2Fe_{17}N_x$  o efeito de oxidação diminui sensivelmente o valor da magnetização e que essa redução se torna mais acentuada à medida que a temperatura máxima do

experimento cresce. Entretanto não foi dada uma interpretação razoável dos diagramas de raios-X de amostras aquecidas até 1000 K embora não tenham indicado a formação de Fe puro após a ciclagem térmica.

A estabilidade térmica dos nitretos também é discutida pelos autores [14] e de maneira surpreendente eles reportam um acréscimo na magnetização de saturação para o composto  $Tb_2Fe_{17}N_x$  quando o experimento é realizado com amostras seladas (livres de oxigênio) até altas temperaturas (1000K). Eles verificaram que uma nova entidade magnética começa a ser formada próximo à temperatura de Curie do nitreto e sua quantidade relativa cresce quando a temperatura aumenta. A "nova fase" magnética tem  $T_c$  pouco acima de 1000K. Essas características são muito semelhantes às do Fe metálico, que possui  $T_c$  próximo a 1000K e cuja magnetização de saturação é maior que a do composto  $Tb_2Fe_{17}$ . Esses resultados levantam a questão se essas mudanças indicariam uma estabilidade térmica limitada dos nitretos ternários. A deterioração completa das amostras parece indicar que a reação:



pode ocorrer quando a energia de ativação for alta o suficiente, porque ela envolve a separação de fase  $TR_2Fe_{17}$  em grãos consistindo de TRN e grãos de Fe metálico. Além disso, para as temperaturas envolvidas nos experimentos ( $\cong 1000$  K) a difusão por longas distâncias é quase ausente [14]. Por essas razões os autores concluíram que a equação acima não pode ser a precursora do processo de degradação das amostras. Uma possível explicação é que nitretos binários e Fe metálico são formados no período de nitrogenação das

amostras, efetuado em altas temperaturas, ou quando o tempo de reação com o nitrogênio é bastante longo. Esses autores [14] acreditam que essa degradação se inicia a 750K e o processo evolui com taxas maiores quando a temperatura cresce e que atinge o estágio final de degradação próximo a 900K. A hipótese é confirmada para amostras encapsuladas e aquecidas até 1000K cujo raio-X mostrou que elas tinham se degradado completamente.

O valor da constante de acoplamento inter-subrede,  $J_{TR-Fe}$ , dos compostos nitretados foi calculado por esses autores [14] usando altos campos magnéticos para obter a curva de magnetização e inferir o valor numérico de  $J_{TR-Fe}$ . Para campos magnéticos relativamente baixos, existe uma configuração estritamente antiparalela entre os momentos magnéticos das duas subredes e o momento resultante é dado por  $M = M_{Fe} - M_{TR}$  para TR pesada. Para o valor  $B_{crit} = (M_{Fe} - M_{TR})n_{Fe-TR}$  a exata configuração dos momentos antiparalelos é quebrada e os momentos das duas subredes começam a se alinhar na mesma direção. Acima de  $B_{crit}$ , a magnetização tem valor  $M = B/n_{TR-Fe}$ , isto é, para  $B > B_{crit}$ , tem-se  $dM/dB = 1/n_{TR-Fe}$ . O parâmetro  $n_{TR-Fe}$  pode ser então determinado pela derivada da curva  $M$  versus  $B$ . Especificamente para TR = Ho os autores obtiveram  $n_{TR-Fe} = 2.43$  T f.u./magneton de Bohr e expressando a constante de acoplamento inter-subrede  $J_{Ho-Fe}$  definida pela hamiltoniana:

$$H = -\sum J_{Ho-Fe} \vec{S}_{Fe} \cdot \vec{S}_{Ho}$$

pela relação:

$$J_{Ho-Fe} = -n_{Ho-Fe} N_{TM} \mu_B g_j Z_{Ho-Fe} (g_j - 1)$$

onde  $N_{TM} = 17$  é o número de "spins" 3d por fórmula unitária e  $Z$  o número de coordenação do íon considerado, o valor de  $J_{Ho-Fe} / k$  é  $-7.0K$ . Comparado com o valor antes da nitrogenação, esse resultado mostra que a constante de acoplamento inter-subrede permanece praticamente preservada após o processo de nitrogenação [14].

Nos compostos intermetálicos  $TR_2Fe_{17}$  nitretados o crescimento de  $T_c$  tem sido atribuído, em grande parte, a um aumento da interação de troca devido à expansão da rede por inserção intersticial de átomos de nitrogênio. Nessas condições é natural tentar correlacionar a variação de  $T_c$  com a curta distância dos átomos de Fe no sítio "dumbbell" antes da nitretação. Considera-se também que a magnetização da subrede do ferro não é alterada pela absorção de nitrogênio.

Entretanto, os resultados de Miraglia et al [26], obtidos para sistemas  $TR_2Fe_{17}$ , indicam que tanto a nitrogenação como a hidrogenação provocam um aumento muito semelhante na distância entre os átomos de Fe na posição "dumbbell", porém a temperatura de Curie para os nitretos é quase o dobro daquela registrada pelos hidretos. Isso significa que mecanismos adicionais devem ser considerados para se obter uma explicação mais plausível das variações de  $T_c$  e da magnetização. Embora essa ainda seja uma questão aberta, Isnard et al [27], em artigo subsequente, analisam as propriedades magnéticas dos compostos  $TR_2Fe_{17}N_x$  e concluem que para o hidrogênio existem dois sítios diferentes para ambas as estruturas, romboedral e hexagonal. O primeiro deles, que aparece quase totalmente preenchido, é um octaedro distorcido e o segundo, menos ocupado, é um

tetraedro. A conclusão desses autores [27] é que a variação de  $T_c$  induzida pela hidrogenação não afeta significativamente o parâmetro molecular  $n_{Tr-Fe}$  e somente as interações de troca Fe-Fe são substancialmente aumentadas, e que a absorção de hidrogênio permite relaxar os pares estressados dos sítios "dumbbell" contribuindo para o aumento de  $T_c$ . Adicionalmente, a grande expansão basal da célula unitária também deve contribuir favoravelmente para a elevação da temperatura de Curie.

## 2.5 - RESUMO

Nesse capítulo foram resumidas as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos intermetálicos  $TR_2M_{17}$ . Foi feita uma revisão dessas propriedades para os nitretos correspondentes para o caso em que  $M = Fe$ . A abordagem consistiu fundamentalmente de duas partes. A primeira foi dedicada ao aspecto da difusão do nitrogênio na matriz metálica e a segunda abrangeu as propriedades magnéticas decorrentes da inserção intersticial de átomos de nitrogênio.

Resumimos adiante alguns aspectos controvertidos sobre a formação da fase nitreto estudada por diversos autores.

As referências [16, 17] são representativas da hipótese de que o processo de nitrogenação consiste de um sistema gás-solução sólida com variação suave da interface solução quase saturada-fase não nitretada. Adiantamos que esse modelo está em completo desacordo com nossos resultados experimentais [18,23]. O patamar de equilíbrio encontrado por [24] não foi detectado até a pressão de 70 bar para a temperatura de absorção de  $500^\circ C$  e a concentração de 6 átomos N/f. u. ou mesmo maior, citada por [24], deve ser considerada com reservas principalmente porque a literatura não registra a reprodutibilidade desse resultado para um estudo mais completo dos sítios ocupados para  $x > 3$ . A homogeneização realizada à temperatura de  $500^\circ C$  em atmosfera inerte com partículas parcialmente nitretadas foi discutida em [25]. O resultado obtido indicou que o nitrogênio se difunde pela partícula tornando-a homogênea, porém nossos experimentos mostraram que os padrões de difusão são preservados e portanto não há indícios de se conseguir partículas com concentração

homogênea por tratamento térmico sob atmosfera inerte, quando  $x < x_{sat.}$ .

Os resultados apresentados sobre as propriedades magnéticas são menos conflitantes entre os autores e possuem maior uniformidade em suas conclusões. Entretanto, dois pontos convêm ser ressaltados: 1- a estabilidade dos nitretos discutida por [14] que sugere os mecanismos responsáveis pela deterioração das amostras submetidas à altas temperaturas e/ou tempo de absorção excessivamente longo. 2- a discussão sobre o aumento da temperatura de Curie verificada nos nitretos é analisada em [26]. Os autores analisam comparativamente a variação da distância dos átomos de Fe no sítio "dumbbell" nos processos de hidrogenação e nitrogenação com a variação de  $T_c$ . O simples aumento da distância interatômica Fe-Fe não pode ser o único responsável pela elevação de  $T_c$ , porque tanto na hidrogenação como na nitreção  $\Delta d$  é muito semelhante e a temperatura de *Curie* é substancialmente maior nos nitretos.

# CAPÍTULO 3

## PARTE EXPERIMENTAL

**OBJETIVO** - Nesse capítulo descrevemos o procedimento experimental para a elaboração das amostras e algumas técnicas utilizadas para se obter os resultados experimentais do processo de difusão e do comportamento magnético dos compostos nitretados.

### 3.1 - Preparação de amostras

#### 3.1.1 - Fusão

As amostras foram preparadas a partir dos elementos puros (99.9% de pureza para as Terras - Raras e 99.99% de pureza para o ferro) utilizando um forno a arco com atmosfera de argônio. As principais impurezas dos elementos estão relacionadas na tabela 3.1.1. Um cadiño de cobre refrigerado por um fluxo contínuo de água é o anodo e um bastão de tungstênio, também refrigerado, é o catodo. O vácuo é feito por uma bomba primária (aprox. 10 mtorr) e antes de cada fusão o sistema é purgado várias vezes com argônio para assegurar uma atmosfera ultra pura.

Após cada fusão a amostra é virada e refundida. Esse processo é repetido pelo menos quatro vezes para completa homogeneização da liga. As amostras obtidas tinham massa em torno de 10 g.

Todas as reações na estequiometria 2:17, envolvendo Terras-Raras leves, são peritéticas e a amostra como fundida não se apresenta monofásica.

No caso da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  é necessário, após cada fusão, adicionar massa extra de Sm para compensar as perdas por evaporação. Para as demais ligas temos adicionado 1% em peso de Terra-Rara para manter a estequiometria 2:17 após a fusão e uma eventual evaporação durante o tratamento térmico. O controle da variação de massa das amostras é efetuado por pesagem antes e depois da fusão e logo após o tratamento térmico. Em todos os casos temos trabalhado com desvio máximo de 1% em peso.

	Fe	Co	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Ho
Al	< 1	-	<1	3	2	2	-	10
Ca	<1	-	-	15	1	20	-	3
Co	20	-	50	<1	-	-	-	-
Cu	2	2	10	10	5	2	50	50
Fe	-	<1	<1	10	3	-	10	20
Mg	<1	<1	-	1	30	20	-	-
Mn	<1	<1	-	7	-	<1	5	7
Si	20	3	-	2	1	3	50	10
Cr	<1	-	-	-	-	1	-	-
Ni	50	300	-	-	-	2	-	-
Sn	2	-	-	-	-	1	-	-

**Tabela 3.1.1- Principais impurezas (p.p.m.) dos elementos utilizados como descritas pelo fornecedor(J. Matthey).**

### 3.1.2 - Tratamento térmico

Para realizar os tratamentos térmicos, as amostras são quebradas em quatro ou cinco partes em um almofariz de aço e depois envolvidas em folha de tântalo. O encapsulamento é feito em tubos de quartzo com uma das extremidades previamente fechada; a outra é conectada em sistema de vácuo primário com entrada regulável de argônio. O tubo é purgado diversas vezes e

finalmente é mantida uma pressão de 0.5 bar de argônio para selá-lo com chama de oxi-acetileno.

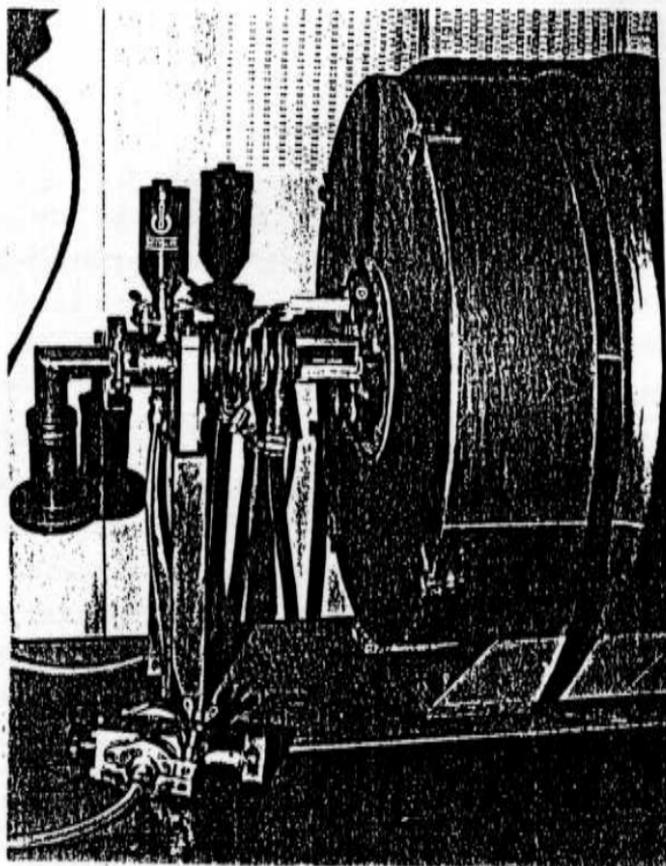
Os tubos contendo as amostras são introduzidos em fornos resistivos de Kantal, isolados termicamente por manta de alumina, que operam até 1200 °C. O controle de temperatura é feito por um controlador de temperatura da Robertshaw, modelo Indic 50 com sensor de Cromel-Alumel, acoplado a um módulo de potência desenvolvido em nosso laboratório. Os tratamentos térmicos foram realizados à 1000 °C com duração de sete a dez dias.

## 3.2 - Nitrogenação

### 3.2.1 - Sistemas de nitrogenação

#### 1) - Câmara de pressão constante

A nitrogenação de amostras na forma de lâminas foi realizada em uma câmara que consiste de um tubo de quartzo com as extremidades seladas em flanges de latão refrigeradas por água. A figura 3.2.1 mostra alguns detalhes da câmara de absorção descrita acima.



**Figura 3.2.1 - Câmara de absorção de pressão constante.**

Em uma das extremidades está acoplada uma bomba de vácuo primário e, na outra, uma válvula tipo agulha para admissão de gás no sistema. Esse aparato permite se trabalhar com fluxo constante de gás, desde pressão atmosférica até 10 milibar. Um forno resistivo de elementos Global envolve o tubo de quartzo, possibilitando uma região de homogeneidade de temperatura não inferior a 0.1 m. No interior do tubo, junto à amostra, um termopar tipo K controla a temperatura do sistema com variação de 1%.

## ii)- Reator de pressão variável

As reações de nitrogenação para determinada estequiometria do nitreto foram realizadas em um sistema de absorção tipo Sieverts. As amostras pulverizadas mecanicamente são colocadas em um reator de aço inox cuja parte superior é refrigerada externamente por um fluxo de água que passa por uma jaqueta de latão rosqueada no reator. Essa proteção mantém o anel de teflon, usado para vedação, à temperatura ambiente. Aproximadamente 2/3 do reator permanece dentro de forno resistivo que permite realizar experimentos de absorção até 600 °C. A leitura da temperatura é feita dentro do reator por um termopar de Cromel - Alumel, cuja extremidade fica imersa na amostra pulverizada, no fundo do reator. Isso permite controlar a temperatura de absorção com desvio menor que 1%. A reação sendo exotérmica, pode ter sua velocidade limitada para que o processo isotérmico se verifique durante todo tempo de absorção. A válvula colocada logo acima do reator (válvula de admissão), controla o fluxo de gás que entra na câmara. O volume calibrado, isto é, o volume utilizado para se calcular o número de mols do gás a ser absorvido, consiste de várias ramificações

interconectadas de tubos de inox com diâmetro interno de 4.0 mm. A quantidade de gás utilizada em cada processo de absorção é calculada através de um medidor de pressão acoplado em um dos ramos desse sistema. Para baixas pressões utilizamos um medidor capacitivo Baratron da MKS, modelo 170M, que permite leitura até 1000 torr com precisão de centésimos de torr. Para pressões maiores foram usados medidores tipo " strain-gauge " nos intervalos de 1 a 10 bar e de 10 a 100 bar, com precisão de 1%. O esquema seguinte (figura 3.2.2) mostra as diversas partes do sistema.

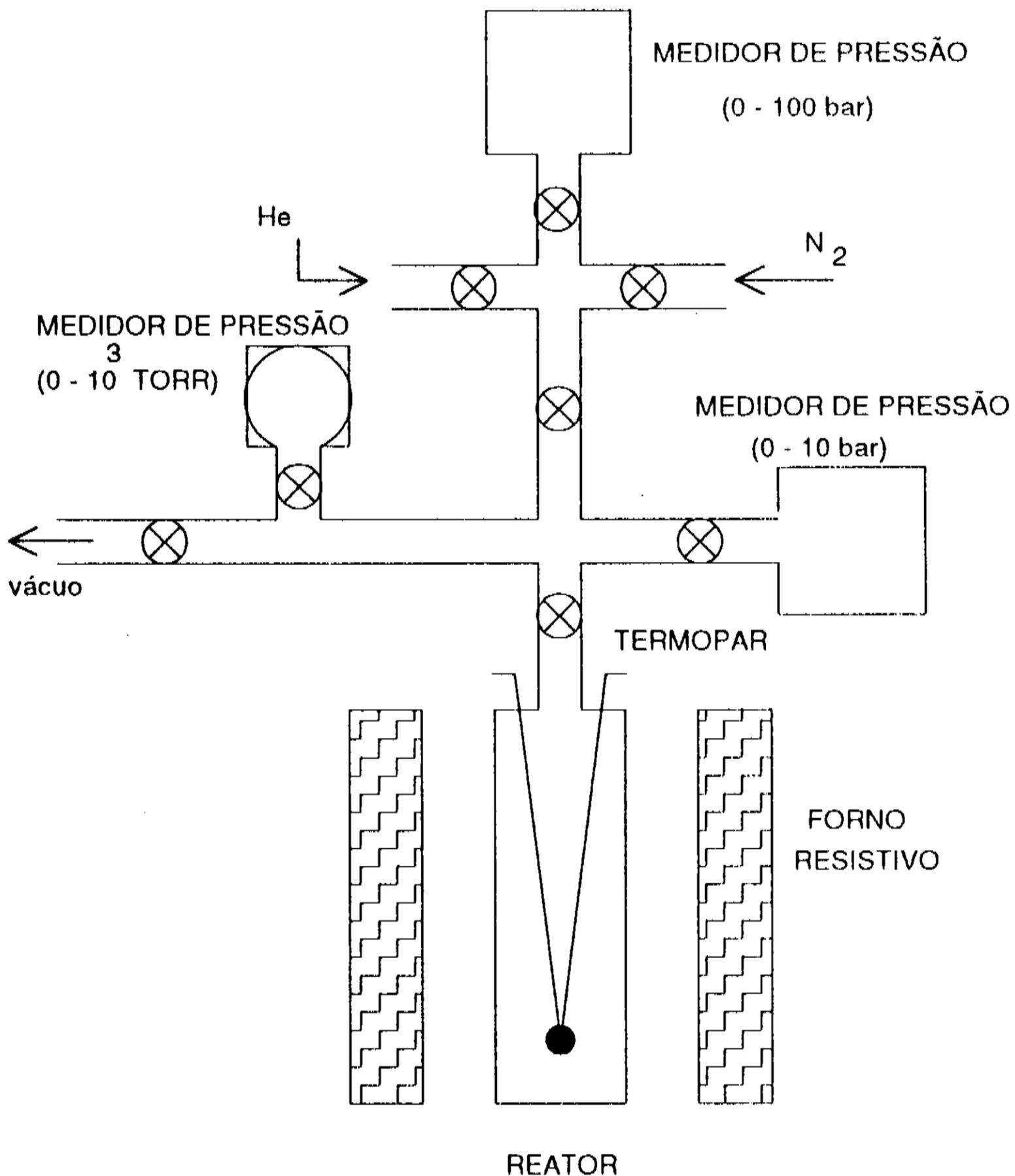
### **3.2.2.- Processos de medidas de nitrogação.**

#### **i- Lâminas**

A quantidade de gás absorvida pela amostra é calculada por pesagem direta da amostra, antes e depois do processo, utilizando uma microbalança da marca Mettler, modelo H 54. A variação de massa é atribuída à presença do nitrogênio na rede metálica. Esse procedimento não permite um cálculo à priori do número de mols que deve entrar no metal.

#### **ii- Pó**

Inicialmente as amostras tratadas termicamente são pulverizadas para que o máximo diâmetro das partículas não exceda 100  $\mu\text{m}$ . Aproximadamente 1 g do material é colocado no fundo do reator e é feito vácuo no sistema. Em seguida o reator é aquecido externamente pelo forno, mantendo-se as válvulas de admissão e para o sistema de vácuo abertas até atingir a temperatura desejada para se iniciar a absorção. A quantidade de gás que se deseja colocar dentro da amostra é calculada previamente aplicando-se a equação de gás ideal para o volume calibrado.



**Fig. 3.2.2.- Esquema do sistema de absorção tipo Sieverts.**

Devido à diferença de temperatura entre esse volume, que permanece a 25 °C, e o reator, determina-se experimentalmente o fator de correção para cada temperatura de absorção. Os cálculos finais do número de mols que foi absorvido fornecem um desvio da ordem de 1%.

Quando se atinge a temperatura de absorção, a válvula de admissão é fechada e o volume calibrado é purgado várias vezes com nitrogênio ultra puro e então fecha-se a válvula de saída para o sistema de vácuo.

Nova carga de gás é admitida no volume calibrado até a pressão desejada (= número de mols) para se iniciar a absorção. Em seguida abre-se a válvula do reator, monitorando-se constantemente as variações de temperatura da amostra: inicialmente permite-se um fluxo pequeno de nitrogênio para o reator, porque ao ser iniciada a absorção, a partir da amostra pura, a velocidade de reação é rápida o suficiente para que o processo não permaneça isotérmico. Com esse procedimento inicial quase-estático consegue-se variações menores que 1% na temperatura da amostra. Terminado o processo, a válvula de admissão é fechada e retira-se o forno para que o reator seja resfriado até a temperatura ambiente.

Temos preparado amostras com diversas estequiometrias, sendo as mais usuais  $TR_2Fe_{17}N_x$  com  $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$  e  $2.0 + \varepsilon$  onde  $\varepsilon \approx 0.3$ . Observamos que a velocidade de reação depende de vários fatores: 1- a granulometria da amostra: quanto menor for o diâmetro médio das partículas mais rapidamente se processa a reação; 2- a terra-rara que forma a fase 2:17: a cinética para amostra contendo Pr é mais alta do que para as outras terras-raras estudadas; 3- a quantidade  $x$  que se deseja colocar na amostra: o tempo de absorção começa a crescer acentuadamente para  $x$  acima de 1.0 átomo/fórmula unitária e pode chegar até 24 horas quando se deseja saturar a amostra ( $x \approx 2.3$  a/f.u.); 4- a temperatura: as absorções realizadas em temperaturas mais altas se processam mais rapidamente.

### 3.3- Métodos de Análise

#### 3.3.1-Metalografia óptica

Utilizamos a análise óptica metalográfica para verificar a evolução do perfil de difusão do nitrogênio na fase 2:17 para diversas terras - raras leves.

As lâminas que ficaram expostas ao fluxo contínuo de N<sub>2</sub> a alta temperatura por tempo nunca inferior a 6 horas, eram quebradas e embutidas em resina acrílica a frio. A posição da parte a ser estudada é colocada de tal forma a possibilitar a verificação óptica do gradiente de concentração da fase nitreto formada.

A amostra é lixada até grana 1200 e depois polida com pasta de diamante até grana 0.3 ou 0.1 μm. Quando foi necessário, para realçar contrastes, realizou-se um ataque químico com Nital 2 a 3% por períodos de 5 a 10 segundos, à temperatura ambiente.

Todas as análises ópticas foram realizadas em um banco metalográfico de marca Carl Zeiss Jena , modelo Neophot 32, com recurso de luz plano-polarizada. Esse equipamento opera com aumento máximo de 2000 vezes variando-se o índice de refração do meio com uma pequena gota de óleo interposta entre a lente e a amostra. Uma câmera fotográfica é parte integrante desse sistema óptico.

As amostras pulverizadas e após a nitrogenação, foram misturadas com resina de embutimento a quente à base de pó de cobre na proporção 1:1 e compactadas em prensa uniaxial. Essa pastilha de aproximadamente 5 mm de diâmetro e 1 mm de altura é então colocada em uma embutidora a quente da marca Tempopress. Sobre a pastilha centralizada no êmbolo dessa máquina, é colocado mais resina e inicia-se o processo de

embutimento a 280 °C e pressão de 120 bar por 8 minutos. Na parte central desse cilindro compactado estão fixas as partículas nitrogenadas a serem observadas. Em seguida é feito um polimento semelhante ao realizado para as lâminas para observação metalográfica.

### 3.3.2 - Análise Termomagnética (a. c.) - A. T. M.

Todo material na fase condensada possui uma energia interna,  $U$ , que provém de diferentes contribuições devido à energia cinética dos átomos que constituem o sólido (vibrações da rede) e devido a várias interações relevantes (elásticas, eletrônicas, magnéticas etc.). A competição entre essas interações de um lado e a desordem de outro, pode resultar em transições de fase. A análise termomagnética permite determinar as transições ferromagnéticas - paramagnéticas a uma determinada temperatura  $T$  que é chamada temperatura de Curie. A susceptibilidade magnética  $\chi$ , que relaciona os parâmetros  $M$  e  $H$ , revela importantes informações sobre a resposta do material ao campo magnético aplicado e possui valores muito diferentes em ambas as fases.

Parte do arranjo experimental de detecção é semelhante a um transformador no qual a amostra é colocada no interior da bobina secundária, e a temperatura do conjunto é variada com auxílio de um forno resistivo. Não é difícil mostrar que para um campo magnético excitador proveniente da bobina primária da forma  $H(t) = H_0 \text{sen}(\omega t)$ , a força eletromotriz induzida no secundário é dada por:

$$\mathcal{E} \approx \mu \alpha \omega n_1 n_2 A H_0 \text{sen} \omega t$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade da amostra,  $\alpha$  é o fator de forma das duas bobinas (acoplamento),  $n_1$  e  $n_2$  são o número de espiras por unidade de comprimento do primário e do secundário, respectivamente, e  $\Lambda$  é a área da bobina.

Observa-se então que uma variação na susceptibilidade é detectada pela variação da força eletromotriz induzida e, registrando-se  $\varepsilon$  versus  $T$ , é possível se determinar as temperaturas de Curie de diversas fases ferromagnéticas presentes na amostra.

Define-se permeabilidade magnética inicial como sendo o limite  $B/H$  quando  $H$  vai a zero. Para campos externos pequenos, um material ferromagnético se comporta como paramagnético no qual a magnetização é reversível, não apresentando histerese.

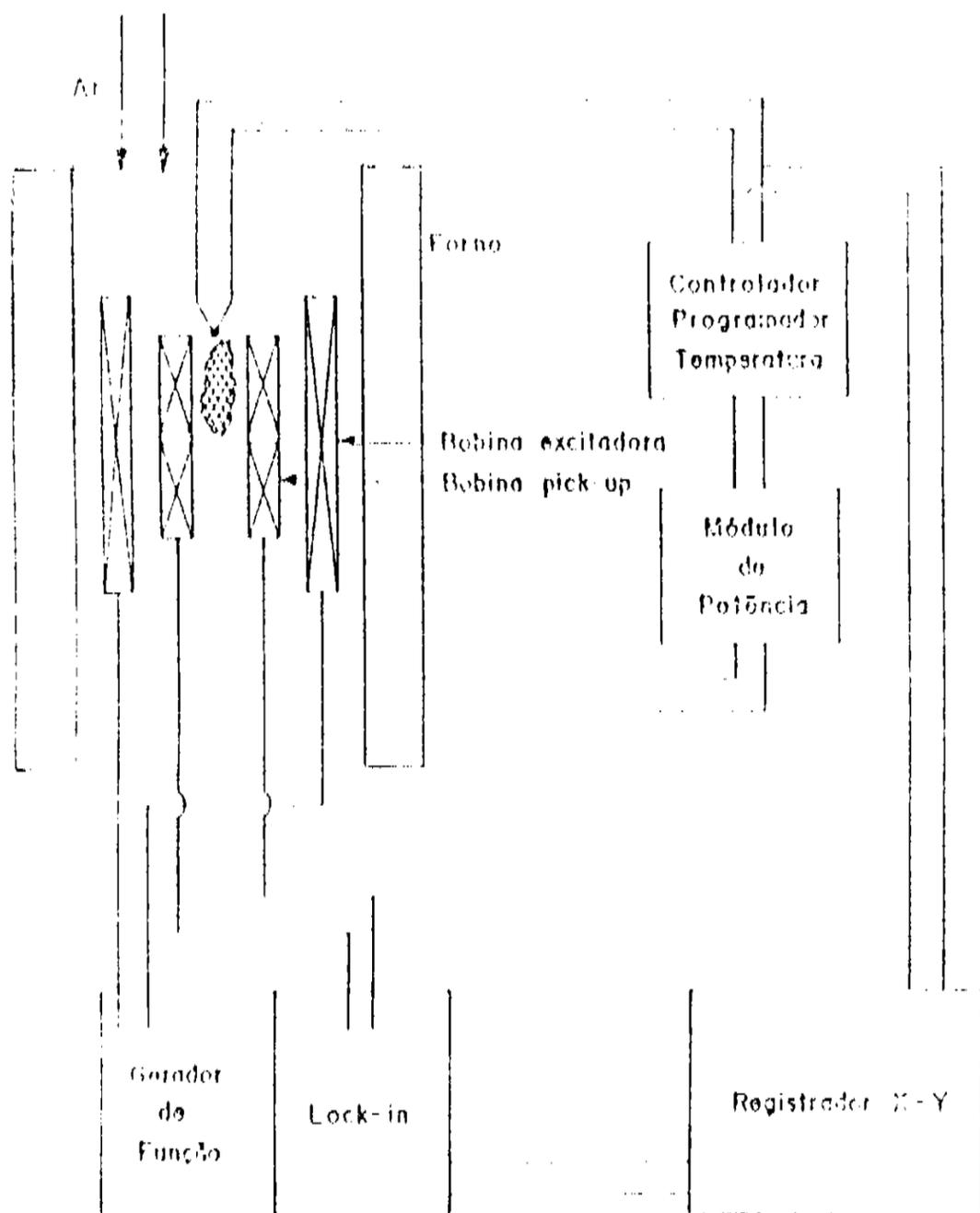
A temperatura de Curie,  $T_c$ , pode ser definida como a temperatura na qual a magnetização espontânea se anula. Uma descontinuidade na derivada  $\partial M/\partial T$  em  $T = T_c$  é refletida na permeabilidade magnética, ou equivalentemente, na susceptibilidade magnética da amostra. Dessa forma, temos usado esse fato para determinar as temperaturas de transição das fases magnéticas das amostras.

Embora essa definição não muito rigorosa da temperatura de Curie seja útil e operacional, convém lembrar que a transição do estado ferromagnético ao paramagnético (e vice-versa) não é aguda, mas apresenta certa largura. Esse comportamento na transição é devido a grupos de "spins" que permanecem relativamente alinhados mesmo quando a temperatura esteja acima de  $T_c$  correspondendo à ordem magnética de curto alcance dentro da matriz paramagnética, e desaparecem gradualmente quando a temperatura cresce. O processo

inverso, envolvendo ordem de longo alcance, também se verifica: essa é a origem da magnetização espontânea a campo nulo.

Outro ponto a ser notado e que será discutido no próximo capítulo é que a forma da transição se modifica dependendo do estado mecânico do material. Amostras com alto grau de "stress" apresentam transições largas e verifica-se que além de certo limite de deformação, é praticamente impossível de se caracterizar a transição e eventualmente ela desaparece.

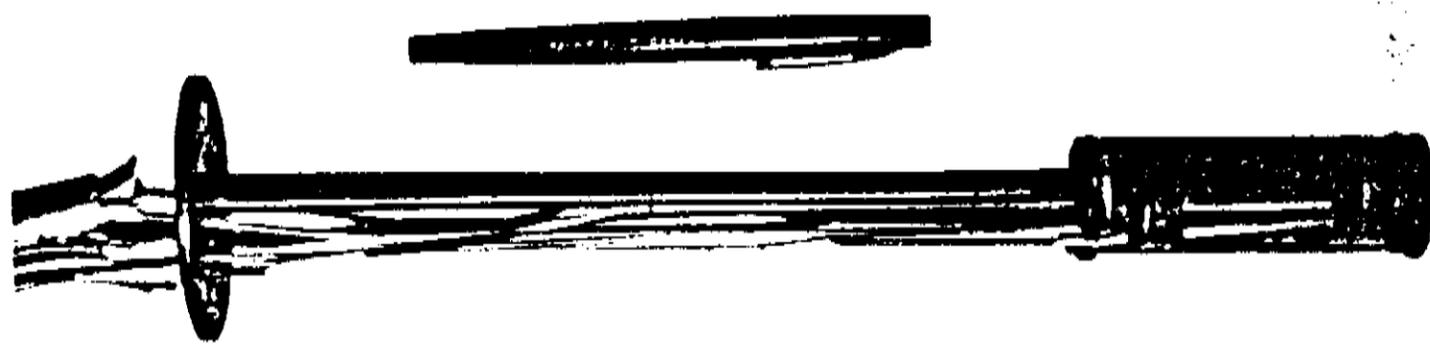
A figura 3.3.1 mostra um diagrama de bloco do equipamento de análise termomagnética. Fazem parte dele os itens seguintes:



**Fig. 3.3.1 - Diagrama de bloco do equipamento de análise termomagnética.**

1- o porta-amostra é constituído pelas bobinas primária e secundária dispostas concentricamente, enroladas em peças cerâmicas. A secundária é formada por duas bobinas ligadas em série com igual número de espiras (30), enroladas em sentidos opostos para se obter a condição geométrica de indutância mútua nula quando ambas as secções estão vazias.

A amostra é colocada na parte superior da bobina secundária. A primária contém 150 espiras de fio de constantan; assim a variação do sinal da f.e.m. induzida nela provém somente da amostra analisada. A temperatura é monitorada por um termopar localizado dentro da secção superior da bobina secundária, próximo à amostra. A aferição da temperatura foi realizada utilizando-se dois padrões: Gd ( $T_c = 16 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para baixas temperaturas e Ni ( $T_c = 358 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para temperaturas maiores. Os resultados obtidos apresentaram desvios da ordem de 1%. Na figura 3.3.2 é visto com algum detalhe o porta-amostra utilizado.



**Fig. 3.3.2 - Porta - amostra do T.M.A.**

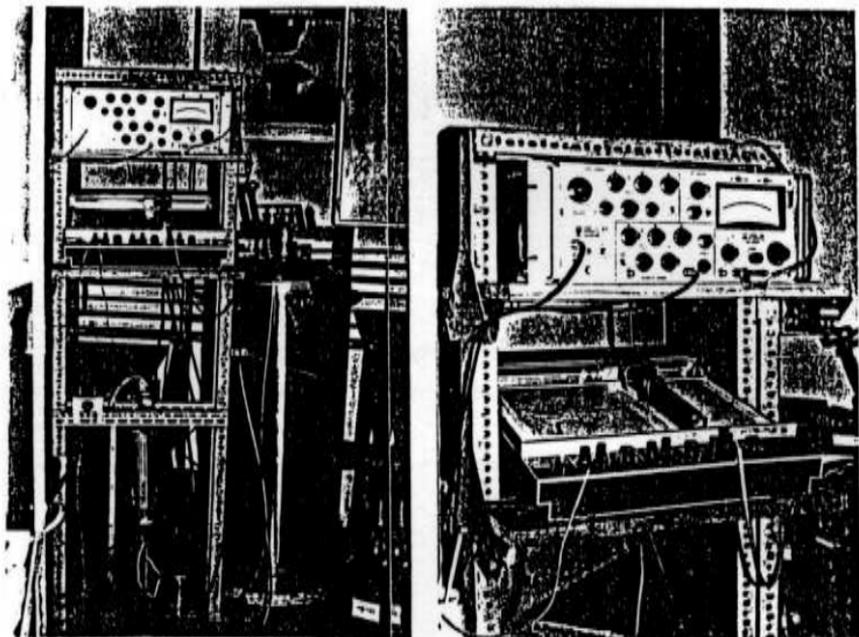
2- um forno resistivo que envolve todo o porta-amostra, alimentado por uma fonte de tensão variável, que permite a escolha da taxa de aquecimento.

3- uma câmara de atmosfera controlada, constituída de um tubo de quartzo com as extremidades vedadas por flanges que permitem entrada e saída de gás. Em geral, é utilizado um fluxo de argônio para se obter uma atmosfera protetora contra oxidação.

4- um amplificador "lock-in" marca PAR, modelo 5210 , com pré-amplificador e gerador de áudio frequência. A saída desse equipamento alimenta com sinais senoidais a bobina primária, produzindo baixos campos oscilatórios na região em que se encontra a amostra. Temos usado voltagem excitadora que permite trabalhar com campos próximos a 0.5 Oe e frequência de 5 KHz. O sinal da f.e.m. induzida na bobina secundária é a entrada do pré-amplificador, que o retifica sincronicamente.

5- um micro-computador com placa da I.E.E.E. - 488 interfaciado com o "lock-in" recebe o sinal do pré-amplificador e, simultaneamente, faz a leitura do termopar que monitora a amostra. O programa de aquisição de dados foi desenvolvido no próprio Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas. Temos acoplado a esse computador um registrador gráfico ("plotter") que traça a curva da susceptibilidade em função da temperatura.

A figura 3.3.3 mostra globalmente esse equipamento de análise termomagnética.



**Fig. 3.3.3 - Vista geral do T. M. A.**

Para realizar as medidas, usamos amostras cujas massas variavam de 0.2 a 1.0 g, sob atmosfera de argônio para evitar oxidação ou a entrada de nitrogênio em amostras pulverizadas com estequiometria definida. A taxa de aquecimento pode ser variada a qualquer instante do experimento e temos usado para regiões próximas às transições uma taxa de 5 K/min e em regiões onde sabidamente não existe transição, 10 K/min.

### **3.3.3 - Micro-sonda eletrônica, Mossbauer e Raios-x.**

Análises por micro-sonda eletrônica foram realizadas com o objetivo de determinar: 1- a forma da interface entre a fase 2:17 pura e a fase nitreto presentes na mesma partícula; 2- a composição dessas duas fases nos compostos nitretados. Todas as medidas foram efetuadas em um equipamento SEM marca CAMECA em colaboração com o Professor Doutor Carlos Alberto Ribeiro. Para essas ligas ternárias, o valor percentual do nitrogênio foi

calculado pela diferença, excluindo a terra-rara e o ferro. Os cálculos foram feitos através do programa de computador Magic IV, para análise de micro-sonda eletrônica.

Os difratogramas de raios-x foram realizados em equipamento Philips, modelo PW 1140/00/60 em colaboração com o Professor Lisandro Pavie Cardoso e demais membros do grupo de Cristalografia, utilizando radiação  $K\alpha$  do Cu, do Cr e do Co.

A técnica de análise usando efeito Mossbauer foi efetuada na Universidade Federal de Minas Gerais, no departamento de Física, pelo professores doutores Abá Israel Cohen Persiano e J. D. Ardisson.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

**OBJETIVOS-** Nesse capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos para a nitrogenação dos compostos  $TR_2Fe_{17}$ , considerando o processo de difusão e a variação das propriedades magnéticas decorrentes da inserção intersticial dos átomos de nitrogênio.

### 4.1 - Amostras

Nosso estudo envolveu medidas realizadas em amostras na forma de lâminas e amostras na forma de pó. As lâminas foram nitrogenadas na câmara especial com fluxo contínuo de nitrogênio e as amostras pulverizadas foram nitrogenadas em um aparato tipo Sieverts construído no laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas.

Para a nitrogenação de amostras pulverizadas, que apresentam grande área de contacto por unidade de massa, adotamos um procedimento padrão que diminui substancialmente a oxidação superficial das partículas. As amostras foram quebradas e rapidamente colocadas em um micro moinho de bolas, cujo recipiente continha certo volume de n-heptano e durante todo o processo de fragmentação o composto se manteve imerso nesse líquido. Ao final dessa etapa, o pó era seco e imediatamente depois colocado no reator e o sistema evacuado para minimizar o contacto com oxigênio.

As lâminas foram obtidas a partir da amostra tratada termicamente e cortadas com disco de diamante à baixa velocidade e refrigeradas por fluxo contínuo de óleo.

## 4.2 - Lâminas

A nitrogenação de lâminas para vários compostos intermetálicos, descritos abaixo, foi realizada à temperatura de 500°C por tempos variados. A análise termomagnética dessas amostras revelou duas transições agudas: uma correspondendo à fase 2:17 pura e a outra à fase nitreto. As temperaturas de Curie para os nitretos obtidos são 450 °C para  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , 455°C para  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , 475°C para  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  e 485 °C para  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .

Sob idênticas condições de temperatura, pressão e tempo de reação, detectamos que a amostra de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  absorve maior quantidade de nitrogênio que os outros sistemas 2:17 considerados. As figuras 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4 mostram a microestrutura de várias lâminas nitretadas.

A metalografia revelou um padrão similar de difusão para as amostras de Nd, Sm e Gd, com características próximas àquelas encontradas em pares de difusão. Esse padrão consiste da formação de uma camada superficial da fase nitreto. Juntamente com esse processo é possível observar, nos casos do Gd e do Nd, que a difusão ocorre também por contornos de grãos, que atuam como canais de alta difusividade para o transporte de massa. No caso da amostra de Pr é observado um padrão diferente de difusão. A micrografia 4. 2.3 mostra o padrão de difusão para a lâmina de Pr submetida a apenas 4h de nitretação.

Embora esteja presente uma camada superficial de nitreto como nos casos anteriores, a difusão por contorno de grão é bem maior e aparece sobre toda a amostra. Esse mecanismo causa fissuras na matriz metálica e torna o processo de difusão mais efetivo.

Conseqüentemente a quantidade de gás absorvida é maior do que aquela observada para outras TR leves.

Os grãos em uma amostra metálica policristalina apresentam em geral grandes diferenças de orientação, sendo que nos contornos de grãos os arranjos de átomos estão menos ordenados que no interior do grão. Como resultado, a entalpia de ativação para a difusão é menor nessas fronteiras menos compactadas do que em regiões do grão com maior ordenamento.

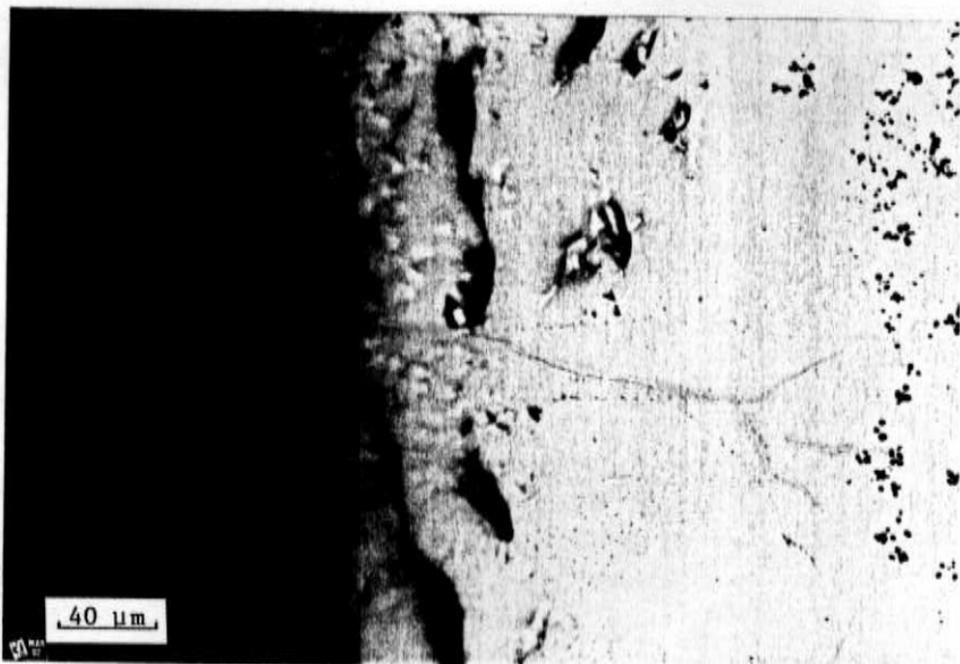


Fig. 4.2.1-  $Gd_2Fe_{17}N_x$  abs.- 14h/500 °C -  
aumento 250X.

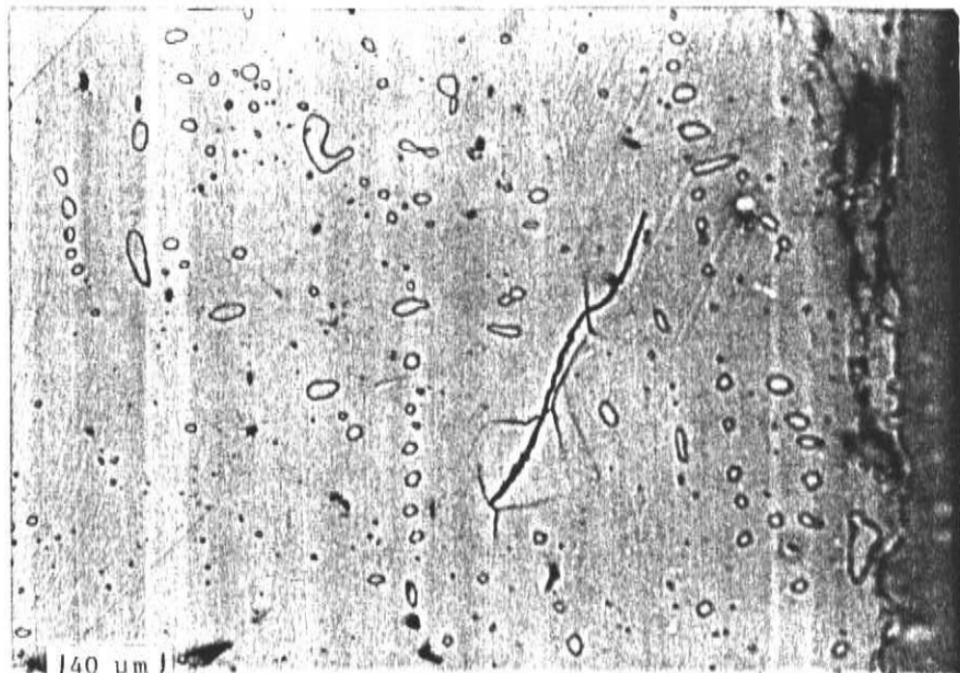


Fig. 4.2.2-  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  abs. - 14h/500 °C -  
aumento 250X

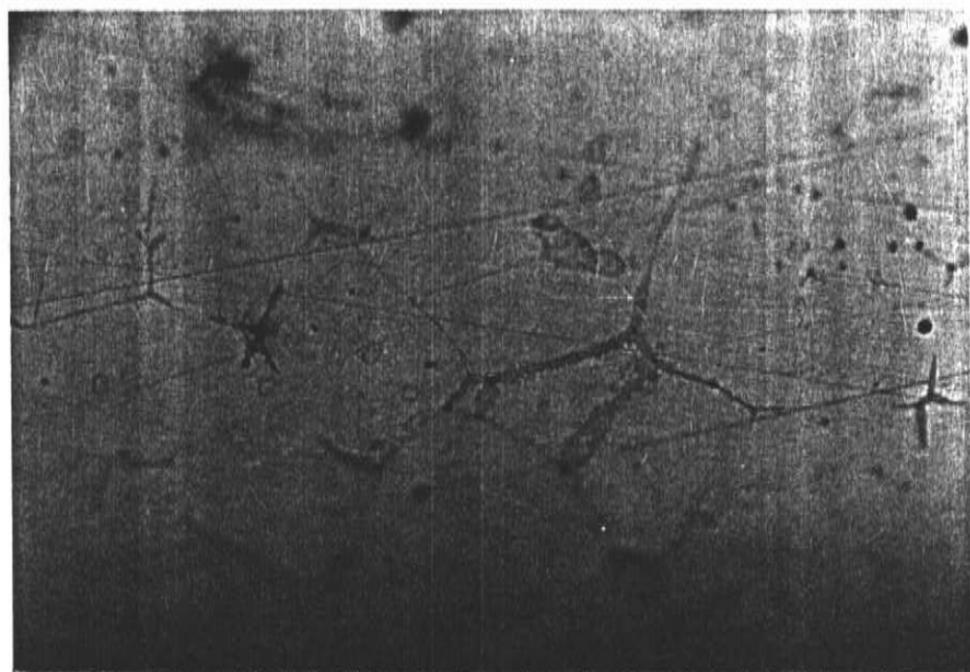
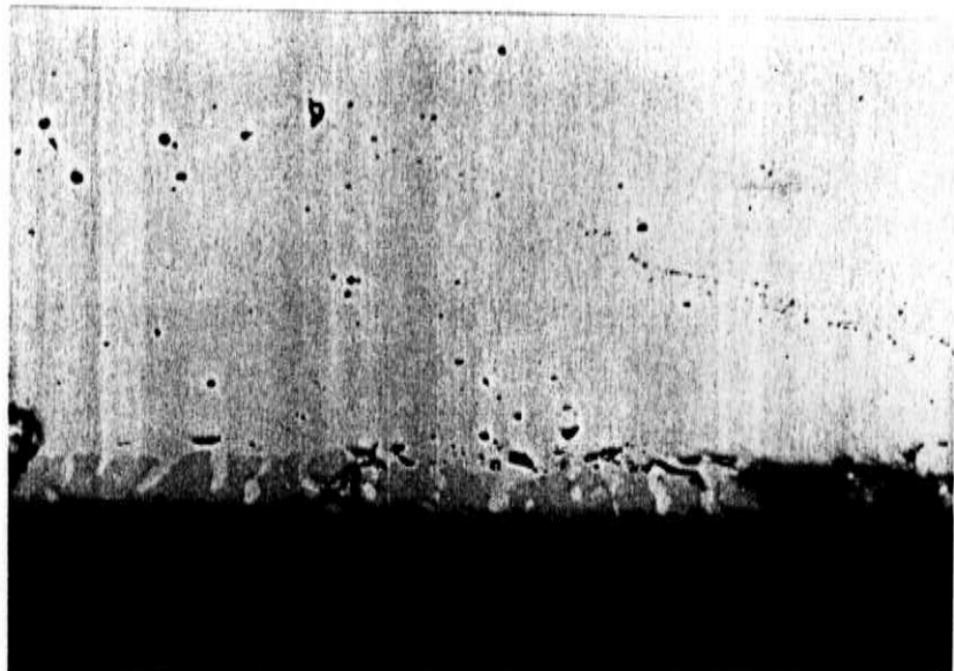


Fig.4.2.3 -  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  abs. 4h/500 °C -  
aumento 250X.



**Fig.4.2.4-  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  abs.-12h/500 °C-  
aumento 250X**

Entretanto, um valor menor da energia de ativação não implica necessariamente que o transporte de massa em amostras policristalinas seja principalmente ao longo das fronteiras de grão porque somente uma pequena fração da massa total pode estar disponível para a difusão por contorno de grão. O transporte se dá efetivamente por contorno de grão se for satisfeita a condição[28]:

$$\frac{D(\text{fronteira})}{D(\text{rede})} >> \frac{\text{diâmetro médio do grão}}{\text{largura média da fronteira}}$$

onde  $D(\text{fronteira})$  e  $D(\text{rede})$  são os coeficientes de difusão do contorno de grão e de difusão da rede, respectivamente.

Sob as condições de nossos experimentos é possível ver que para as amostras de Gd, Sm e Nd essa relação não é satisfeita porque antes da nitretação elas foram

termicamente tratadas, resultando grãos grandes com poucas fronteiras, e por isso o volume da fase nítreto é substancialmente maior na periferia das lâminas. No caso do Pr a temperatura de 500 °C é suficiente para que os dois processos sejam igualmente competitivos e o fato da nitrogenação produzir trincas na amostra deve tornar a difusão mais efetiva.

### 4.3 - Amostras Pulverizadas

O processo de nitrogenação não apresenta homogeneidade para todas as partículas, como pode ser visto na micrografia 4.3.1. É possível observar que, sob idênticas condições, a quantidade da fase nitreto formada é variável para cada partícula.



Fig. 4.3.1 -  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$  - abs. 600 °C - aumento 250X.

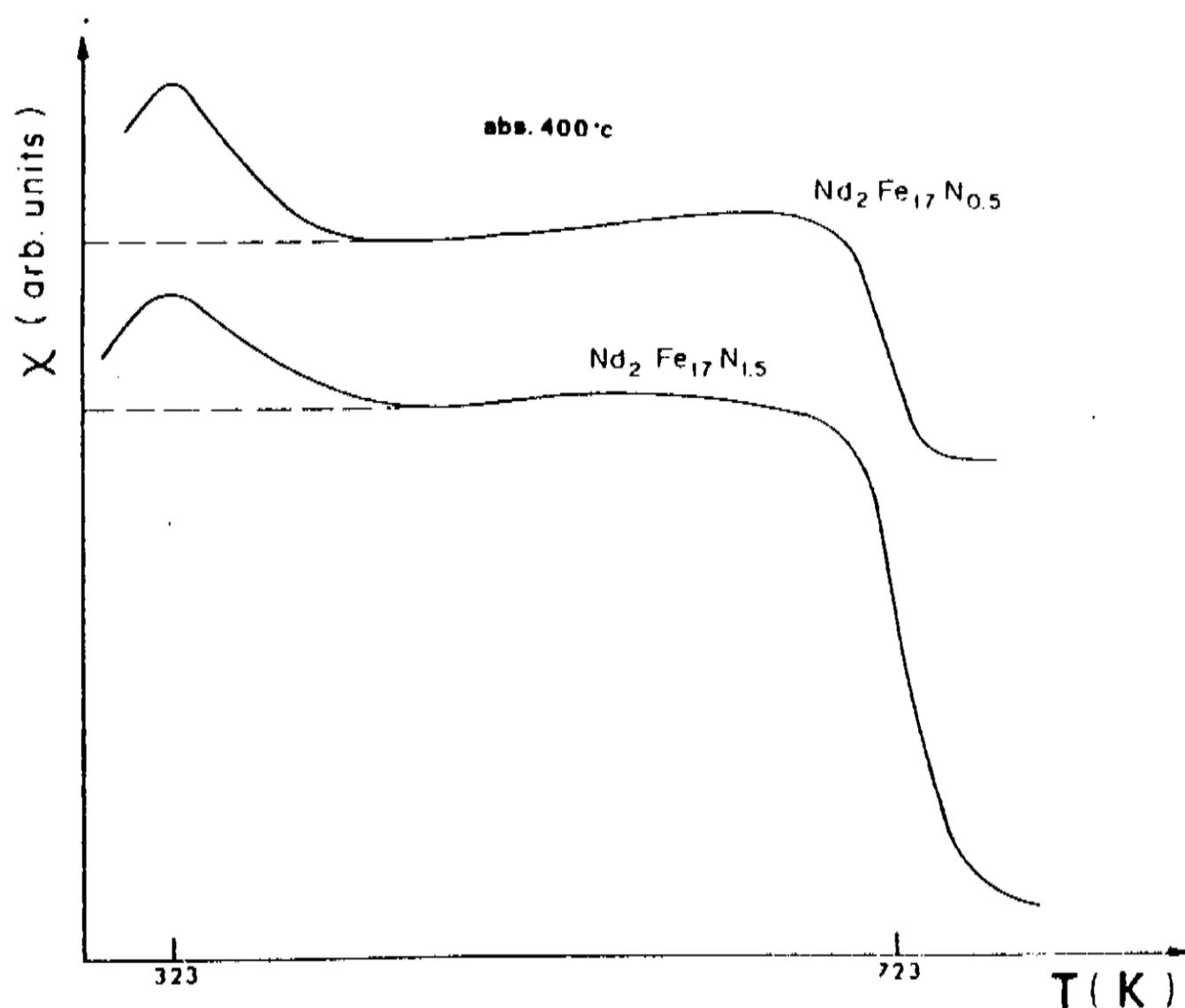
A nitrogenação de amostras pulverizadas dos compostos 2:17 foram realizadas a diversas temperaturas. Para um estudo sistemático do processo de difusão e formação da fase nitreto, temos preparado várias estequiometrias, sendo as mais comuns obtidas para  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$  e até a saturação ( $x \approx 2.4$ ). As partículas utilizadas possuíam diâmetro  $d \leq 100 \mu\text{m}$ .

Para o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , nitretado a 400 °C, a análise termomagnética mostrou que independente do

valor de  $x$  ( $x \geq 0.5$ ), temos sempre duas transições bem definidas: uma correspondendo à fase pura 2:17 ( $T_c \approx 50$  °C) e outra à 450 °C característica da fase nitreto. A figura 4.3.2 mostra as transições magnéticas ocorridas para as amostras  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{0.5}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$ . Para todas as concentrações estudadas, a análise termomagnética tem apresentado curvas muito semelhantes que serão discutidas a seguir. É bem visível que no intervalo de temperatura considerado, sempre existem duas transições magnéticas bem definidas e que a amplitude da transição na susceptibilidade (chamada aqui de sinal da susceptibilidade,  $\chi$ ,) da fase nitreto cresce com a quantidade nominal de nitrogênio na amostra, enquanto o sinal da fase pura 2:17 sofre uma diminuição. Não foi observada nenhuma variação contínua da temperatura de Curie quando a concentração de nitrogênio cresce, porém foi detectado um alargamento na transição magnética da fase pura. Esse comportamento pode ser explicado pelo estado de "stress" ao qual a amostra fica submetida durante a nitretação: a fase pura, livre de nitrogênio, representa um certo impedimento à expansão volumétrica da rede na parte nitretada. Dessa forma é possível relacionar o estado mecânico da amostra com o comportamento magnético observado nas transições de fase.

Realizamos diversos experimentos com amostras submetidas à "stress" mecânico com o objetivo de estudar o comportamento magnético da fase pura contendo graus variáveis de defeitos. Os resultados serão apresentados e discutidos ao longo do capítulo, porém, uma das conclusões é que durante o processo de pulverização o "stress" introduzido na amostra é irrelevante considerando o curto período de moagem: a forma da transição magnética da fase é preservada. É possível então concluir que o alargamento da transição

está majoritariamente relacionado com o campo de tensão criado durante a entrada do nitrogênio na matriz metálica e à formação da fase nitreto.

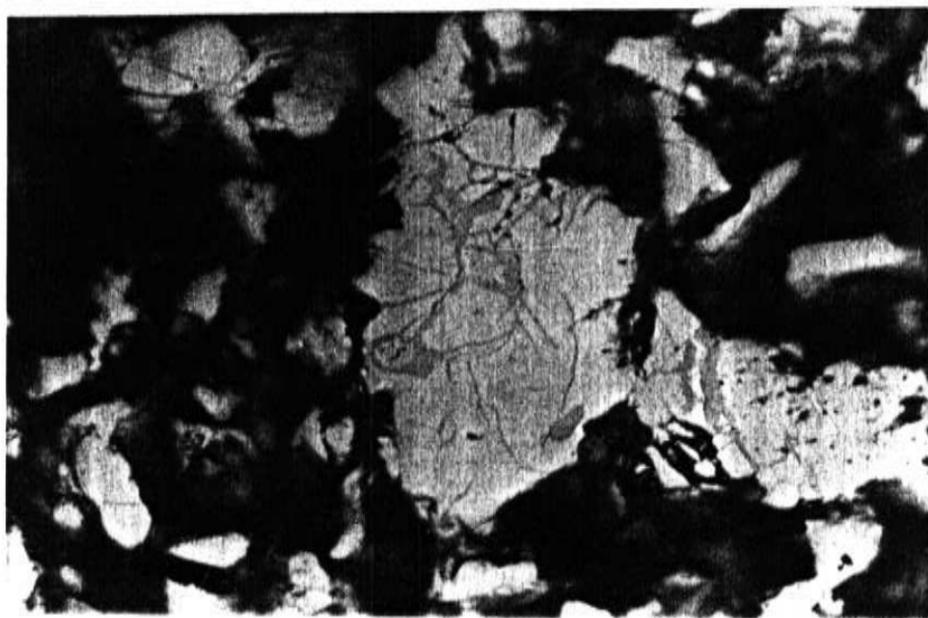


**Fig. 4.3.2- Análise Termomagnética de compostos nitretados.**

A análise metalográfica revelou a formação de duas fases no processo de nitrogenação, confirmando os resultados da análise termomagnética.

As figuras 4.3.3, 4.3.4., 4.3.5, 4.3.6 e 4.3.7 são micrografias de amostras  $Nd_2Fe_{17}N_x$  com diversas concentrações nominais de nitrogênio obtidas a temperatura de 400 °C.

As micrografias apresentam peculiaridades que revelam algumas características do processo de difusão do nitrogênio. Na figura 4.3.3, para o caso onde  $x = 0.5$ , é possível perceber a coexistência de duas fases: uma nitretada com tonalidade mais escura e outra mais clara que corresponde à fase 2:17 pura. A fase nitreto formada possui estequiometria  $Nd_2Fe_{17}N_{2.3}$ . Mesmo para baixas concentrações de nitrogênio, as partículas apresentam a fase saturada  $Nd_2Fe_{17}N_{2.3}$  e a quantidade dessa fase cresce quando  $x$  aumenta, como pode ser visto na sequência de micrografias.



**Fig.- 4.3.3-  $Nd_2Fe_{17}N_{0.5}$  - abs. 400 °C.  
Aumento 500X**

Para a amostra totalmente saturada ( $x \approx 2.1$ ), a maioria dos grãos ainda mostra a presença da fase pura 2:17 e a expressão "totalmente saturada" significa, sob as condições do experimento, que a amostra tem absorvido a quantidade máxima de nitrogênio.

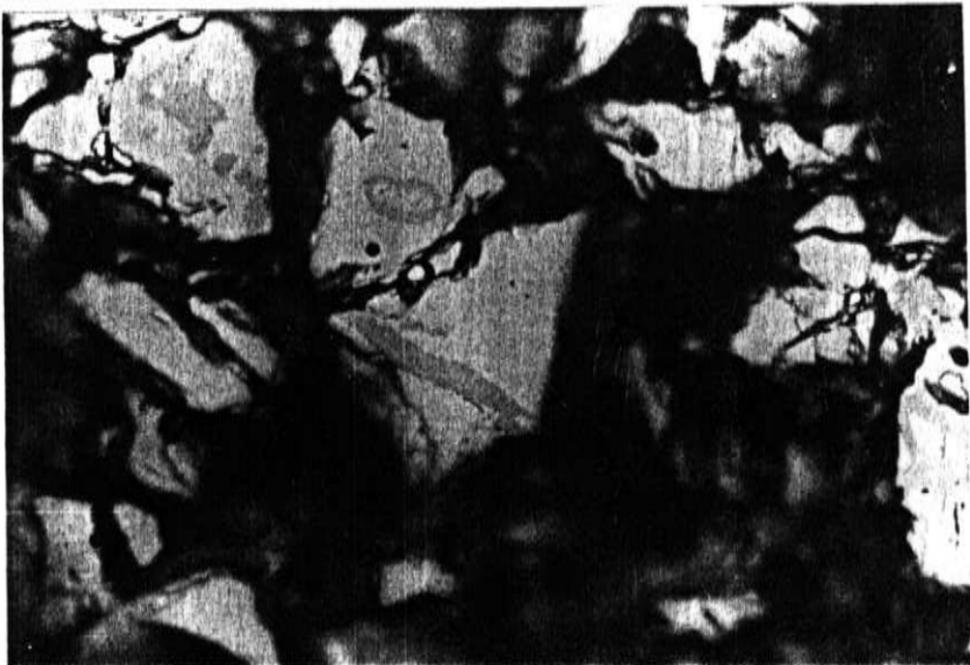


Fig. - 4.3.4-  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$  - abs. 400 °C.  
Aumento 500X

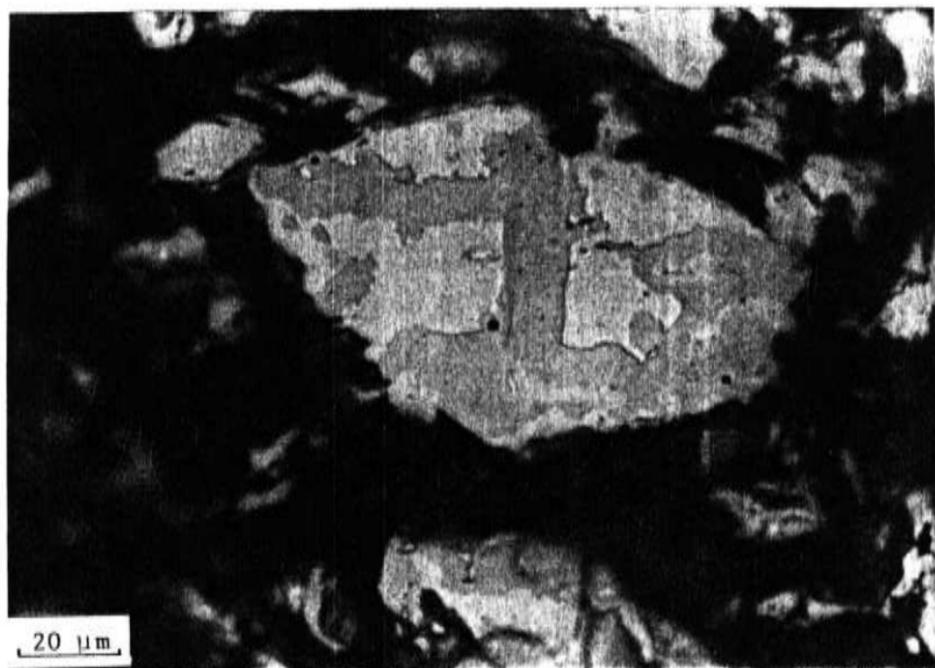


Fig. - 4.3.5-  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$  - abs. 400 °C.  
Aumento 500X

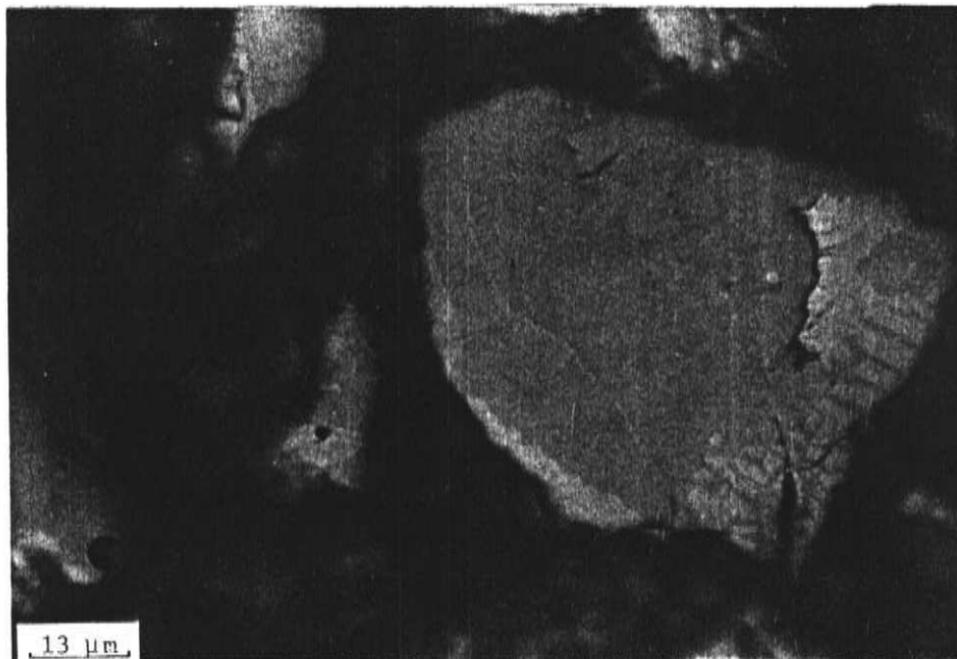


Fig. - 4.3.6- Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>2.1</sub> - abs. 400 °C.  
Aumento 1000X

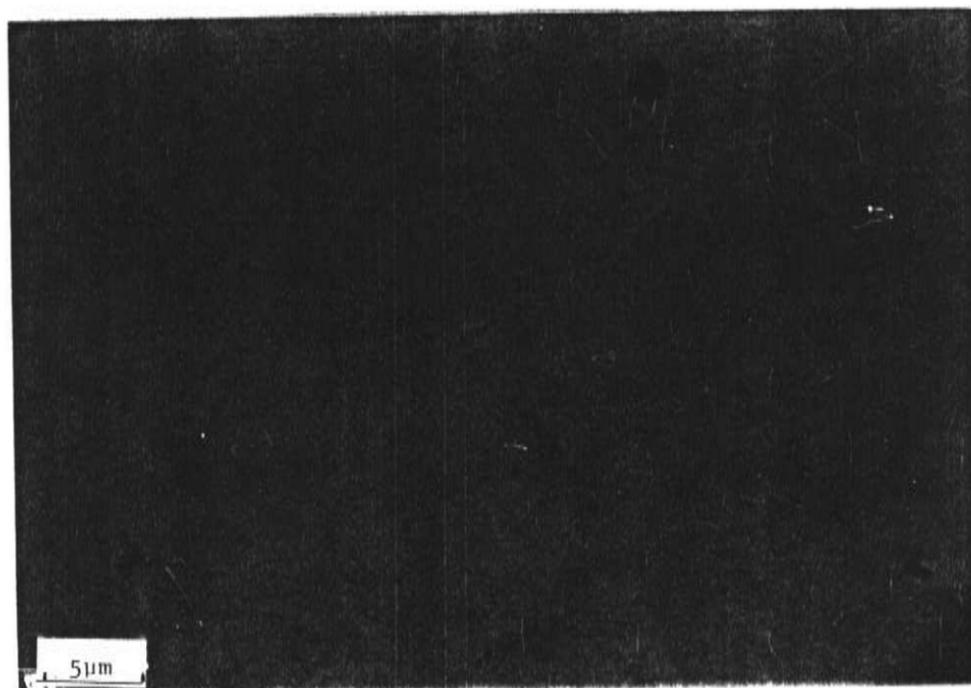


Fig.- 4.3.7 - Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>2.1</sub> - abs. 400 °C -  
(estria). Aumento 2000X

É esperado para esse tipo de difusão um padrão correspondente ao modelo de núcleo-camada no qual uma camada da fase nitreto é formada na interface entre a fase gasosa e a fase pura do composto.

A largura dessa camada deveria crescer com o tempo segundo a lei de Fick, até preencher todo o volume da partícula. É esperado também que a penetração do nitrogênio deveria ocorrer ao longo dos contornos de grão e a partir daí haver uma difusão perpendicular para o interior da partícula. Esse mecanismo poderia diminuir o tempo da nitretação completa.

Os padrões de difusão observados são diferentes daqueles esperados, como pode ser visto nas micrografias 4.3.3 a 4.3.6. Notam-se algumas regiões que formam uma camada na superfície, porém esse não é o comportamento mais usual. Na grande maioria das partículas observadas, o nitrogênio se difunde ao longo dos contornos de grão, contornos de fase ou por defeitos estendidos, que são caracterizados por caminhos de alta difusibilidade. A partir dessa difusão, o gás penetra perpendicularmente para o interior da partícula na fase pura  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ , para a formação da fase saturada  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ .

Na figura 4.3.3 é possível observar extensos canais de difusão distribuídos por toda a partícula. Esses canais apresentam baixa impedância para o transporte de nitrogênio para o interior da fase 2:17. Nesse caso a difusão se processa principalmente ao longo dos contornos de grão e dos defeitos remanescentes do processo de pulverização. A difusão nesse caso possui grande similaridade com aquela encontrada no caso de lâminas, no qual a difusão se verifica por contornos de grão e contornos de fase, estando ausente os canais de alta difusibilidade devido às deslocações.

Algumas partículas, como a mostrada na figura 4.3.4, apresentam pequenas regiões de Fe puro não reagido durante o tratamento térmico. Tais regiões são particularmente eficientes no transporte de nitrogênio e observa-se que essas ilhas de metal puro estão envolvidas por uma camada da fase nitreto cuja largura é comparável àquelas formadas na parte mais exterior da partícula. Temos observado que para todos os compostos 2:17 estudados e para diversas temperaturas de absorção, o transporte de nitrogênio por fronteira de fase é um processo bastante eficiente na nitretação.

Juntamente com esse processo é possível observar uma região nitretada, dentro da matriz 2:17, que cruza toda a extensão da partícula (figs. 4.3.4 e 4.3.5). Quando observada sob luz polarizada percebe-se a existência de um cordão central por onde o nitrogênio penetra do exterior e em seguida se difunde perpendicularmente a esse cordão para formar a fase nitreto (fig.4.3.7).

O modelo núcleo-camada é perceptível na micrografia 4.3.5, que mostra uma partícula com uma região nitretada bastante irregular. Simultaneamente à difusão por canais de alta difusibilidade, que transportam nitrogênio para a parte mais central da partícula, é possível observar na parte inferior e à direita, a presença de uma região com características do processo de difusão do modelo núcleo-camada. Ambos os mecanismos devem ocorrer para todas as concentrações a essa temperatura, porém a difusão volumétrica a partir da superfície só é observada quando o tempo de absorção é comparável ao período total para se atingir o estado saturado da amostra.

A figura 4.3.6 mostra uma partícula com concentração de  $x \approx 2.1$ . Pode-se observar a existência de uma grande região nitretada e pequenas regiões da fase pura 2:17. A região nitreto não apresenta concentração uniforme como pode ser verificado utilizando-se luz polarizada e resolução maior na ampliação (figura 4.3.7). A não homogeneidade da fase nitreto para partículas com concentração próxima a 3 átomos de N/f.u. já havia sido reportada por Uchida et al [24] ao analisar compostos  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .

A estria bem visível ao longo de toda a partícula da figura 4.3.7 tem largura aproximada de 1  $\mu\text{m}$ . Medidas cuidadosas de micro-análise eletrônica têm indicado que a estria contém teor maior de Fe e menor de Nd do que a fase 2:17, além de nitrogênio. A estria pode ser uma fase metaestável na etapa de precipitação de Fe puro, de acordo com a regra de Ostwald de reações sucessivas [29]. Entretanto não foi observado na micro-análise eletrônica indicações da existência de nitreto de neodímio na amostra. Para a temperatura de absorção de 400 °C, essas estrias só foram notadas para concentrações de 2.1 at.N/f.u e elas também indicam que a região nitretada não apresenta homogeneidade.

Os resultados discutidos acima, considerando o comportamento magnético da amostra e a análise metalográfica, indicam que a fase nitreto é formada mesmo quando  $x \ll x_{\text{saturação}}$  e a formação de solução sólida não se verifica para os compostos estudados. A observação posterior por micro-análise eletrônica e por raios-X vieram confirmar essas conclusões e em uma recente comunicação [19], detalhamos com maior rigor a micro-análise de compostos parcialmente nitretados.

Os difratogramas para as diversas concentrações de nitrogênio para o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  estão mostrados na

figura 4.3.8. Nessa análise foi utilizada a radiação  $K\alpha$  do Cr com taxa de varredura de  $2^\circ/\text{min}$  em  $2\theta$  para todas as amostras.

Os resultados mostram claramente que para as fases pura e saturada os picos são bem definidos e estreitos, enquanto que para concentrações intermediárias de nitrogênio as linhas são mais abertas e não tão bem definidas. É possível identificar em todas as amostras a presença de Fe puro, cuja quantidade é variável para cada estágio da amostra. Novamente, existe uma concordância entre as observações desses difratogramas e os resultados obtidos por análise metalográfica e por micro-análise eletrônica.

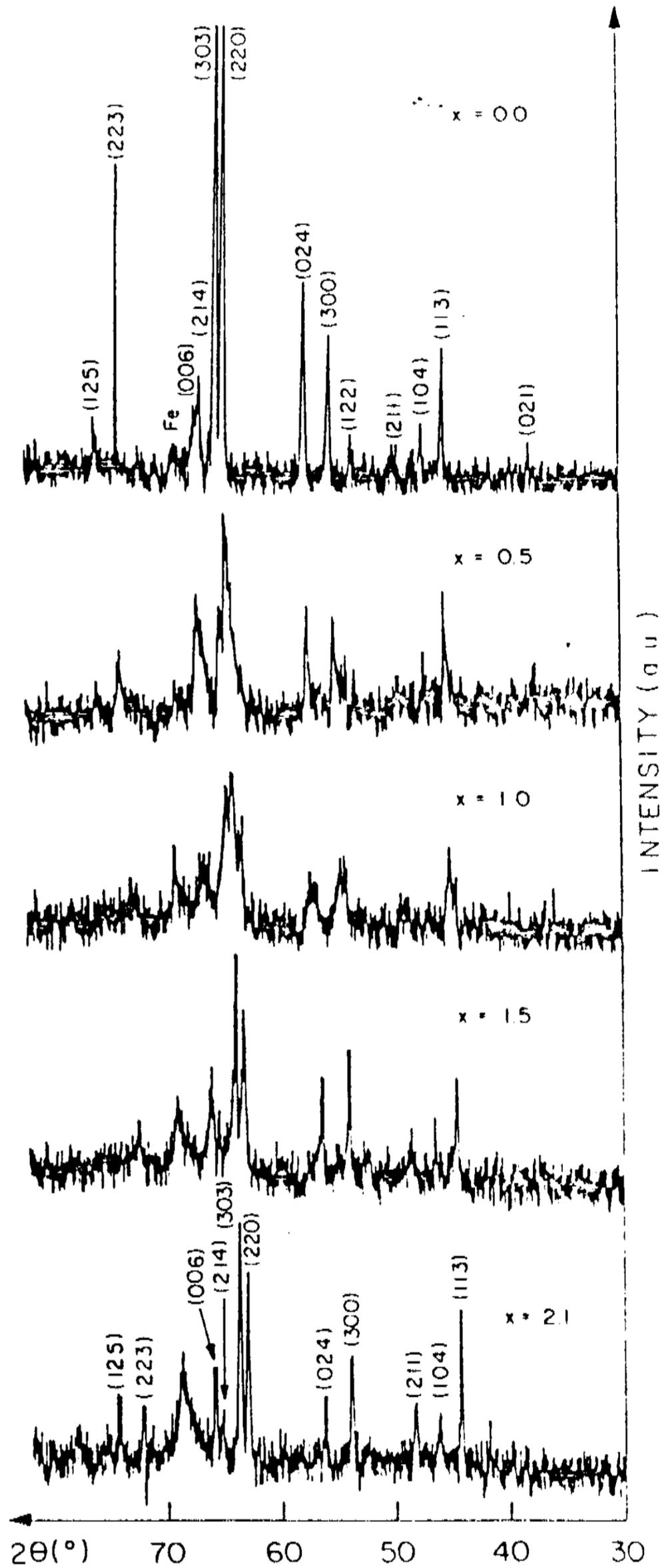


Fig. 4.3.8- Difratogramas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .

amostra apresenta concentração crescente de nitrogênio, indicando uma expansão volumétrica da célula unitária pela presença do nitrogênio intersticial. Entretanto, o alargamento dos picos para concentrações intermediárias mereceu atenção especial para sua interpretação. À primeira vista é razoável supor que as linhas com larguras maiores podem pertencer à uma única fase e se concluir que há uma variação contínua das distâncias interplanares ou, equivalentemente, uma variação contínua no parâmetro de rede até o estado saturado da amostra.

Essa conclusão está em contradição com os resultados prévios obtidos por metalografia óptica, análise termomagnética e micro-análise eletrônica. Por isso os difratogramas requereram um pouco mais de atenção e maior cuidado para sua interpretação. Para isso, a fenda colimadora do difratômetro foi mudada para 0.5 mm e a taxa de varredura foi diminuída para 0.25°/min em  $2\theta$ , objetivando conseguir linhas mais estreitas no difratograma.

A análise foi concentrada na região próxima aos picos (303) e (220) por possuírem maior intensidade de reflexão e apresentarem um razoável isolamento dos outros picos. A figura 4.3.9 mostra os padrões dessa varredura para as amostras com  $x = 0.5$  e  $x = 1.0$ . Observa-se que existem dois picos superpostos correspondentes à fase pura e à fase saturada, e que, quando a concentração varia, passando de  $x = 0.5$  para  $x = 1.0$ , há uma mudança significativa nas intensidades relativas dos picos. Isso significa uma variação nas quantidades relativas das duas fases que coexistem na amostra, como havia sido constatado por outras técnicas de análise.

Os resultados de micro-análises eletrônicas realizadas em diferentes regiões das partículas, estão resumidos na tabela 4.3.1, e confirmam as interpretações discutidas anteriormente sobre a formação da fase nitreto a partir da fase pura 2:17.

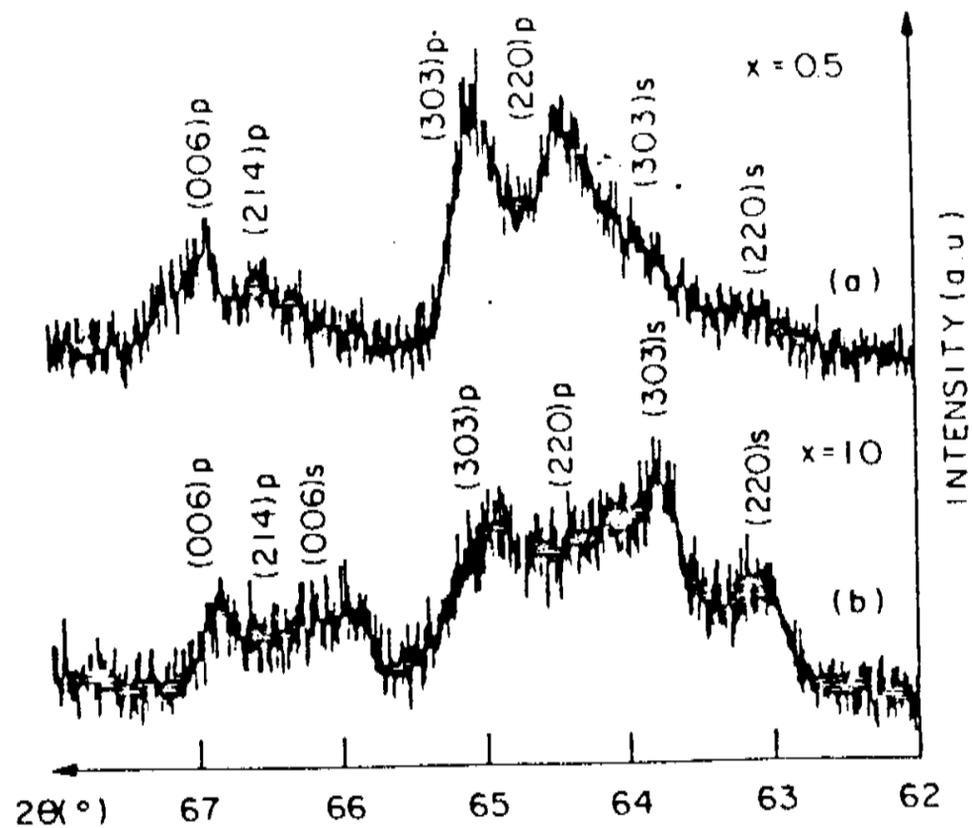


Fig. -4.3.9 -Difratogramas de  $Nd_2Fe_{17}N_{0.5}$  e  $Nd_2Fe_{17}N_{1.0}$ .

Região	% at. Fe		% at. Nd		% at. N		Fase
	E	M	E	M	E	M	
Branca	100	100	---	---	---	---	Fe
cinza claro	89.5	89.7	10.5	10.3	---	---	$Nd_2Fe_{17}$
cinza	79.8	79.1	9.4	9.3	10.8	11.6	$Nd_2Fe_{17}N_x$

E= valor esperado.

M= valor medido com desvio relativo de 3%.

**Tabela 4.3.1- Resultados de micro-análise eletrônica para o composto  $Nd_2Fe_{17}$  nitretado.**

A controvérsia sobre a formação da fase nitreto parece possuir definitivamente adeptos de ambos os modelos. O. Isnard et al [20], utilizando técnica de difração de neutrons para estudar o composto  $Nd_2Fe_{17}N_x$  pulverizado, tem confirmado experimentalmente "o fato que a quantidade de nitrogênio é uma constante do processo de nitrogenação" e que "somente as quantidades relativas das fases binárias e ternárias variam, mas não suas composições químicas". Esses autores concluem então

que "o processo de nitrogenação não envolve uma formação intermediária do nitreto, e o sítio 9e é totalmente ocupado no nitreto resultante". Nossos resultados também têm indicado que a fase nitreto está presente na amostra mesmo quando a concentração nominal de nitrogênio é muito inferior ao valor de saturação.

O modelo proposto por Skomsky e Coey [17] supõe uma solução sólida formada pelo nitrogênio na matriz 2:17. Além disso, partículas com concentrações inferiores àquela de saturação devem apresentar um perfil de difusão do tipo núcleo-camada com gradiente suave na concentração. Nesse modelo, para uma partícula esférica de  $20\mu\text{m}$  de raio e com estequiometria  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$ , é esperado uma região com largura aproximada de  $5\mu\text{m}$  para o gradiente de concentração. No modelo por nós proposto, é esperada uma transição descontínua na concentração de nitrogênio ao passar da região nitretada para a fase pura. Para a verificação dessa hipótese, foram realizadas medidas precisas de micro-análise eletrônica. Essa técnica foi aplicada em partículas embutidas a quente em resina condutora. Usou-se um espectrômetro WDS, voltagem aceleradora de 18 kV e a posição do feixe de elétrons foi controlada por microcomputador. O feixe é primeiramente direcionado para um ponto no interior da partícula nitretada e movido com passo de  $0.4\mu\text{m}$  na direção perpendicular à superfície, para uma região não nitretada. Para cada passo, a intensidade das linhas  $\text{Fe K}\alpha$  e  $\text{TR L}\alpha$  foram medidas para a região de interesse e para a fase 2:17 usada como padrão. Foi utilizado o programa ZAF para as correções dos dados e o percentual de nitrogênio foi obtido por diferença.

A figura 4.3.10 mostra um resultado típico para o material analisado e mesmo observando um grande espalhamento da quantidade de nitrogênio presente na fase nitretada, é possível perceber que existe uma interface entre as regiões nitretada e a 2:17 pura com uma largura menor que  $0.8 \mu\text{m}$ .

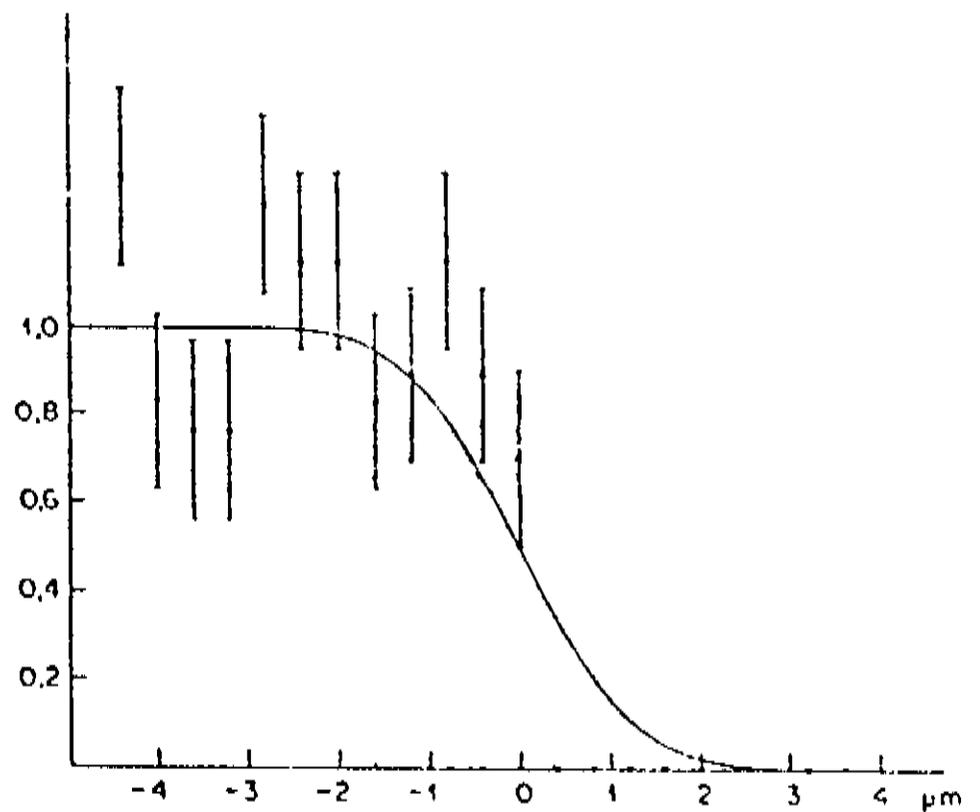


Fig. 4.3.10 - Resultados de micro-análise para  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$  (pontos). A linha contínua representa valores teóricos do sinal da micro-sonda.

Esses dados foram interpretados modelando a distribuição lateral dos raios-x da microsonda por uma gaussiana, com largura efetiva  $\sigma$  [30].

A convolução dessa função com a concentração tipo degrau na interface, fornece a expressão para o sinal da micro-sonda:

$$\mathcal{F}(x, \sigma) = A/2\pi \int \exp -(t^2/2) dt$$

com  $-\infty < t \leq \sigma/x$  e  $A$  é o sinal médio saturado dos raios-x para o nitrogênio. Para relacionar  $\sigma$  com uma quantidade medida, definimos uma largura  $x_0$  tal que  $-x_0 \leq x \leq x_0$  quando  $0.1 \leq \mathcal{F}(x/\sigma) \leq 0.9$ . Dessa forma obtemos  $\sigma = x_0/1.28$ .

O valor experimental de  $\sigma$  para ser utilizado na análise dos dados foi determinado medindo-se uma amostra artificial de Ni-Co na qual esses elementos são pressionados um contra o outro e cujas superfícies são polidas para serem analisadas pela micro-sonda. Os resultados

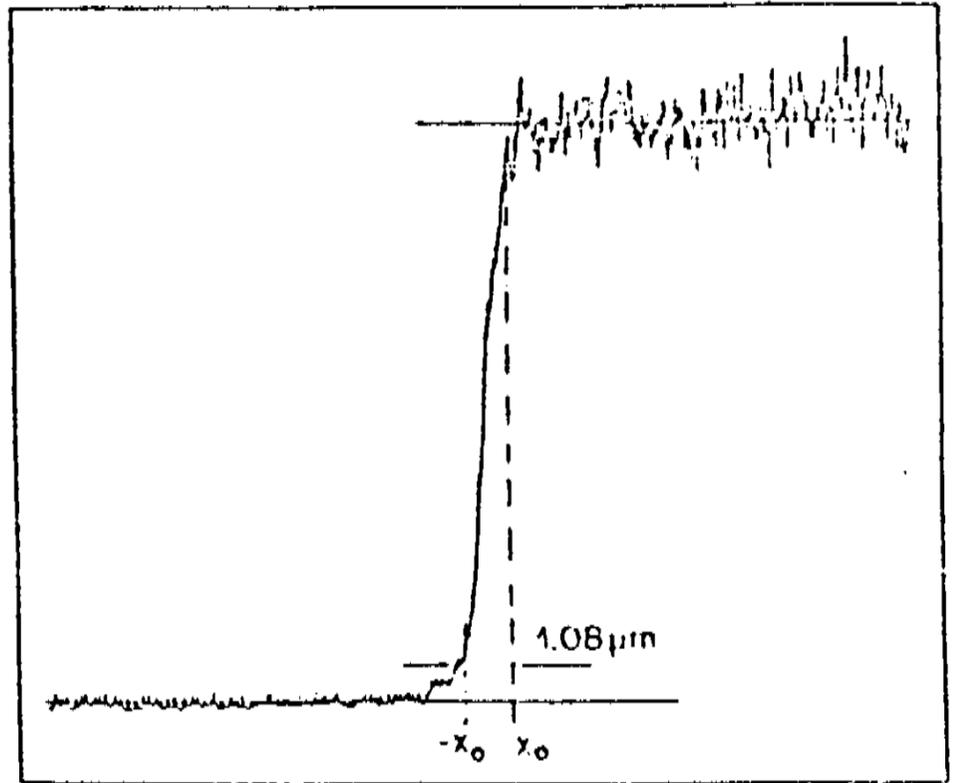


Fig. 4.3.11.- Sinal da micro-sonda para a amostra artificial Ni-Co.

estão mostrados na figura 4.3.11 e o valor de  $0.54 \mu\text{m}$  para  $x_0$  fornece  $\sigma = 0.42 \mu\text{m}$ . Dessa forma podemos considerar que a largura da interface entre a fase nitretada e a fase pura é menor ou da mesma ordem que o passo de varredura (fig. 4.3.10). Para a amostra estudada, na qual a concentração é igual a 1.5, é esperado, no modelo de Skomsky e Coey (17), uma variação suave na concentração de nitrogênio por distâncias da ordem de  $5 \mu\text{m}$  e que seria perfeitamente detectável por essa técnica. Entretanto, nossos resultados indicaram de forma consistente a existência de um perfil de variação da concentração do tipo degrau, convolucionado com uma função que descreve a variação espacial do feixe eletrônico da micro-sonda. Isso é uma evidência de que a hipótese da descontinuidade em forma de degrau na concentração da fase nitreto é bastante realista e que o mecanismo de difusão corresponde a precipitar a fase nitreto saturada na matriz 2:17 pura.

Juntamente com as medidas de micro-sonda eletrônica, obtivemos novos difratogramas de raios-x para as amostras 2:17 à base de Nd.

A figura 4.3.12 mostra as linhas de difração para a amostra pura (a), o composto com  $x = 1.0$  (b) e a amostra saturada (c). É possível observar que as linhas dos casos (a) e (c) são bem definidas, enquanto que para (b), existe um pico duplo correspondente à superposição dos dois padrões, indicando a coexistência da fase nitreto saturada e da fase pura.

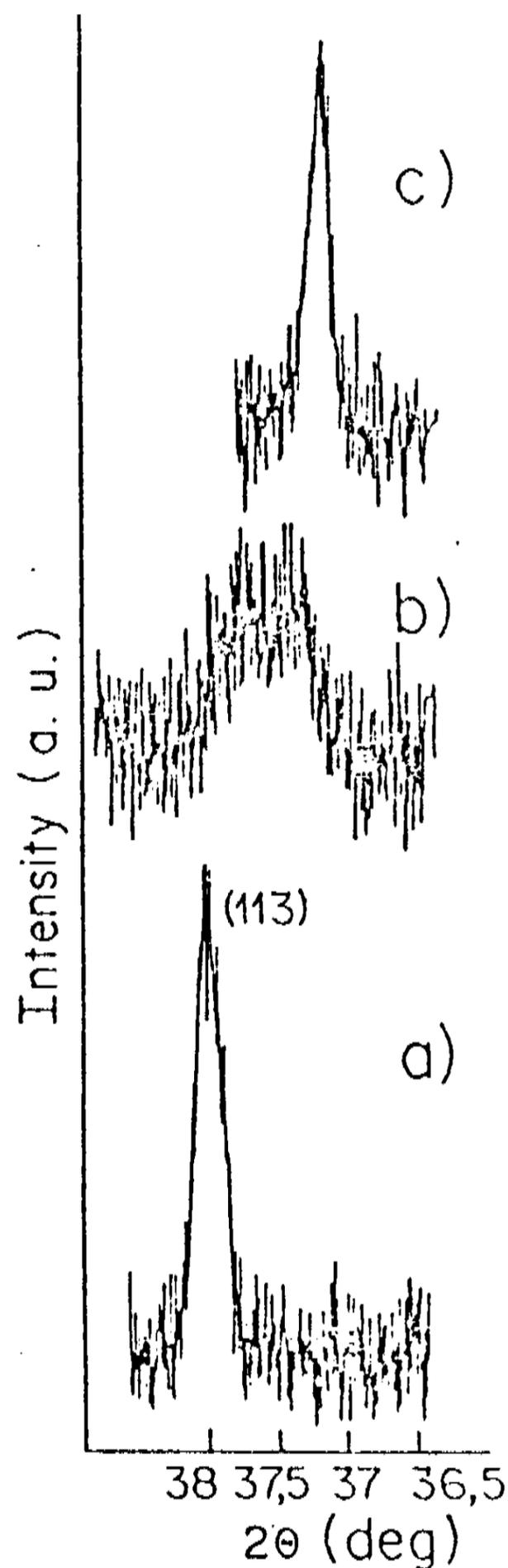


Fig. 4.3.12 - Difratogramas de amostras  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  para tres diferentes concentrações.

#### 4.4 - Amostras de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ , $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitretadas a 400 °C.

Outras amostras da fase 2:17 foram nitretadas a 400 °C para o estudo do processo de difusão do nitrogênio e para análise termomagnética. Todas as amostras mostraram comportamento semelhante àquele discutido anteriormente para o caso do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . As amostras  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  e  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  foram nitretadas na forma de pó, para diversos valores de x, e o padrão de difusão apresentado por esses nitretos possui as mesmas características observadas para o nitreto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . No caso do Pr foi notado que a difusão é mais rápida que para as outras terras-raras leves, resultado também verificado no caso da difusão de nitrogênio em lâminas. A figura 4.4.1. mostra um padrão de difusão típico para o composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ , onde é possível observar a penetração do  $\text{N}_2$  através de defeitos e por contornos de fase.

A análise termomagnética dos compostos  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  e  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  para diversos valores de x, também revelaram um comportamento similar àquele apresentado pelo nitreto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . Foram detectadas duas transições distintas, uma devido a fase 2:17 pura e outra correspondente ao nitreto formado. A amplitude do sinal da transição do nitreto cresce quando x aumenta, enquanto que o sinal da fase pura decresce. A figura 4.3.2 mostra o comportamento das transições magnéticas para o composto  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.0}$ , nitretado a 400 °C.

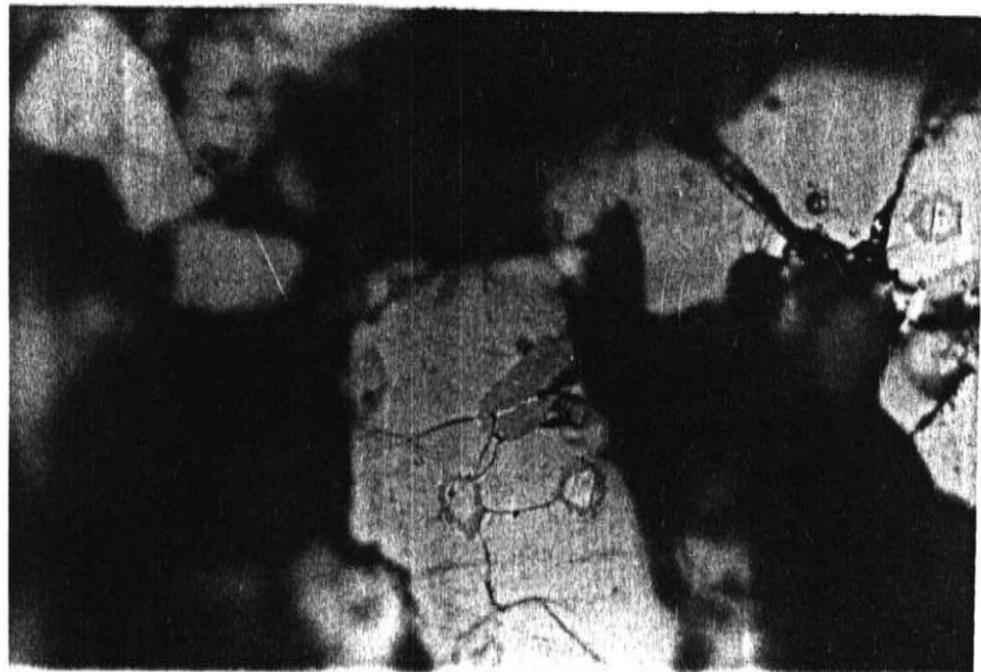


Fig. 4.4.1 -  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$  - abs. 400 °C. Aumento 500X.

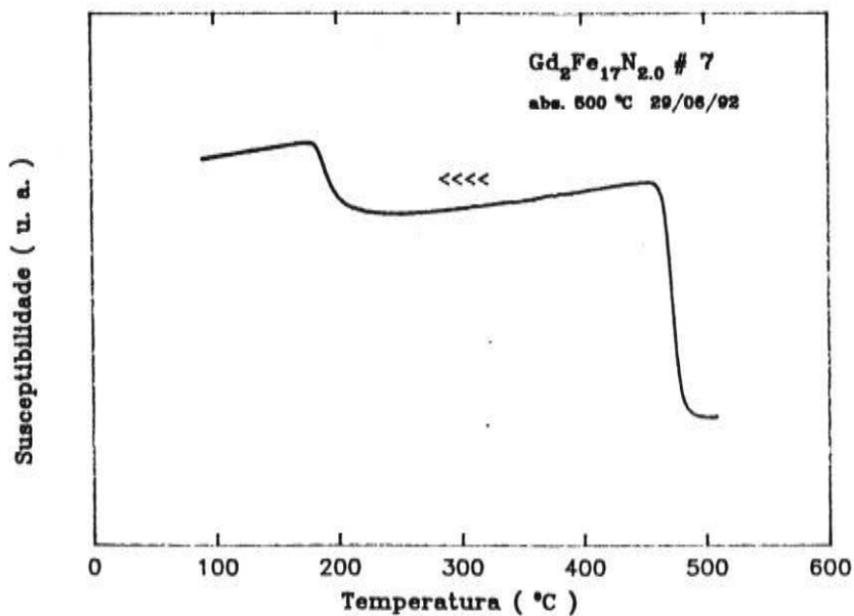


Fig 4.4.2 - Análise termomagnética do composto  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.0}$ .

#### 4.5 - Amostras pulverizadas e nitretadas a 500 °C e 600 °C.

Quando a temperatura de nitrogenação é mais elevada, podem ser observadas algumas características diferentes daquelas apresentadas a 400 °C para o processo de difusão do nitrogênio na fase metálica 2:17. O coeficiente volumétrico de difusão é grande o suficiente para que a penetração do  $N_2$  para o interior da partícula seja realizada de forma efetiva também através da superfície, simultaneamente à difusão por defeitos estendidos. Para o composto  $Nd_2Fe_{17}$  ambos os mecanismos são competitivos a partir de 500 °C; a figura 4.5.1 mostra uma partícula nitretada a essa temperatura para o composto  $Nd_2Fe_{17}N_{1.0}$ . É comum

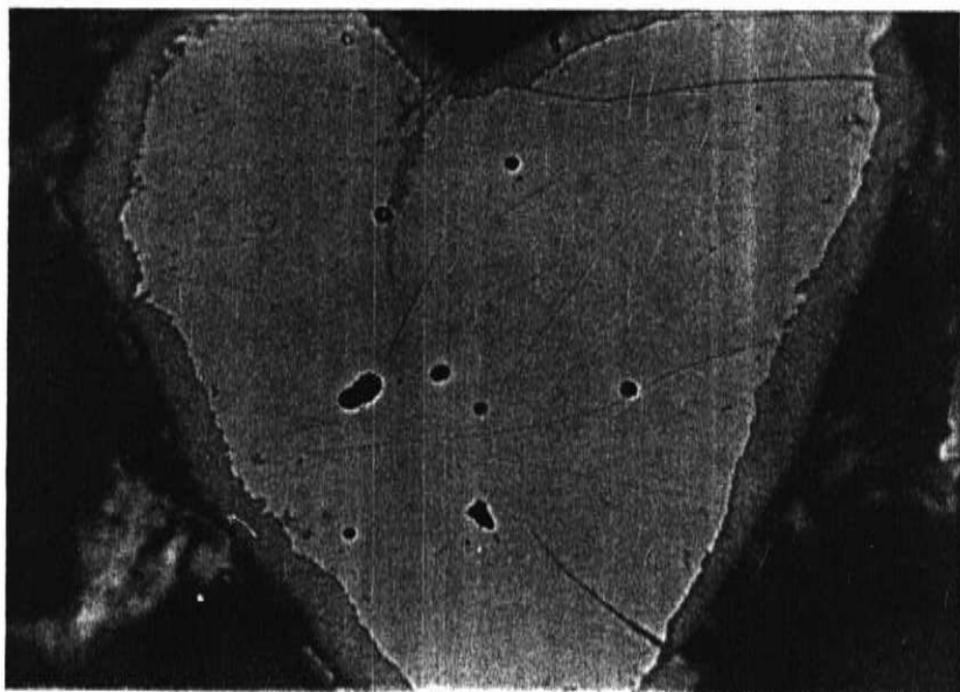


Fig. 4.5.1 -  $Nd_2Fe_{17}N_{1.0}$  - abs. 500 °C. Aumento 500X.

observar, para todas as concentrações obtidas, uma camada substancial de nitreto sendo formada nas bordas das partículas, muito similar àquela tipificada na figura 4.5.1.

Uma nova característica é observada para concentrações crescentes de nitrogênio, envolvendo o aparecimento de uma segunda camada de nitreto na parte mais externa da partícula. Essa camada apresenta uma coloração mais intensa que a da região interna nitretada, indicando que existem diferentes estágios de nitretação e que essa faixa mais escura deve corresponder à fase nitreto com concentração próxima ao valor máximo de saturação ( $x \approx 3.0$ ).

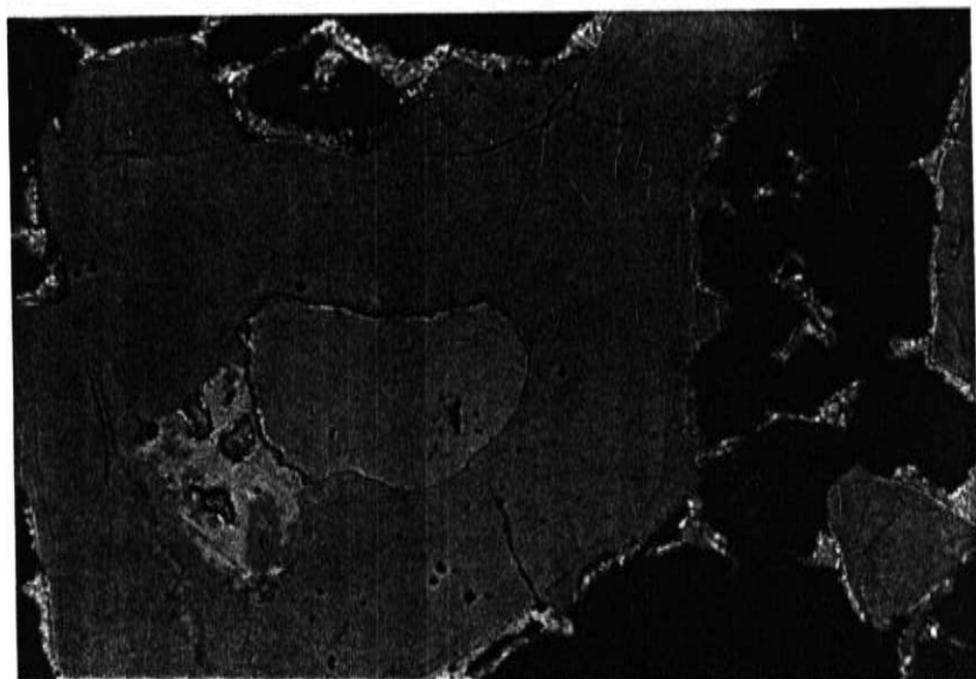
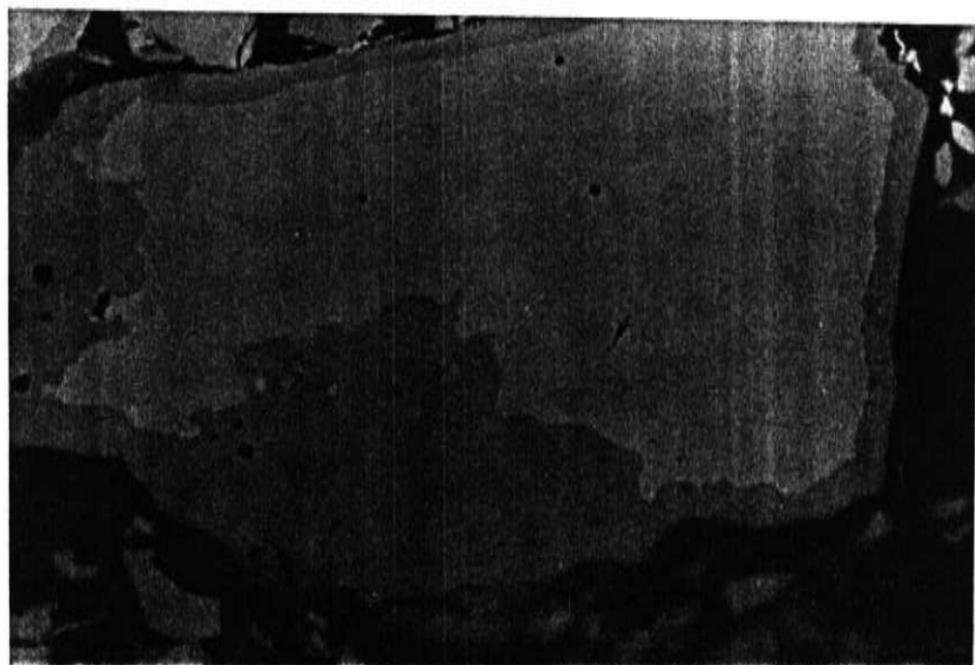


Fig. 4.5.2 -  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.0}$ , abs 500 °C. Aumento 250X.

A figura 4.5.2 mostra uma partícula do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.0}$ , na qual é possível perceber as regiões da fase pura, da fase nitreto e a formação da camada mais

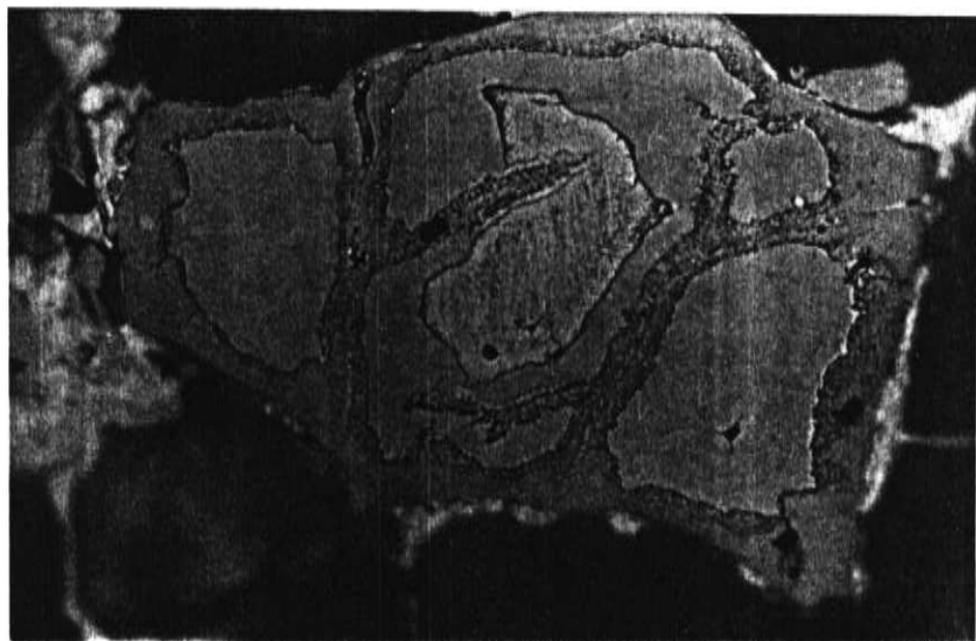
externa. Quando essas partículas são observadas sob luz polarizada e efetuando-se uma rotação da partícula, nota-se uma atividade óptica bastante acentuada. Isso indica que existem diferentes concentrações de nitrogênio na fase nitreto e que a absorção introduz, para essa temperatura, maior anisotropia, aumentando a atividade óptica da fase nitreto.



**Fig. 4.5.3 -  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{0.5}$ , abs. 575 °C. Aumento 500X.**

Os padrões de difusão apresentados pelas partículas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  a 575 °C são similares àqueles descritos para o caso anterior. O coeficiente volumétrico de difusão é ainda maior e o processo é realizado mais rapidamente. A figura 4.5.3 mostra uma partícula para  $x = 0,5$ , na qual é possível observar a estrutura núcleo-camada e uma região de grande penetração do nitrogênio ao longo de uma estria. Para concentrações mais elevadas, novamente são perceptíveis duas frentes de difusão, semelhantes àquelas comentadas anteriormente

para o caso de 500 °C. Entretanto, quando a concentração da fase nitreto aumenta ( $x \geq 1.5$ ), devido ao tempo de tratamento e pela alta temperatura, foi observado uma quantidade razoável de precipitado de NdN ao longo dos contornos de grão. Na figura 4.5.4 é facilmente visível os diferentes estágios do processo de difusão e os contornos de grão circundados pelo precipitado.

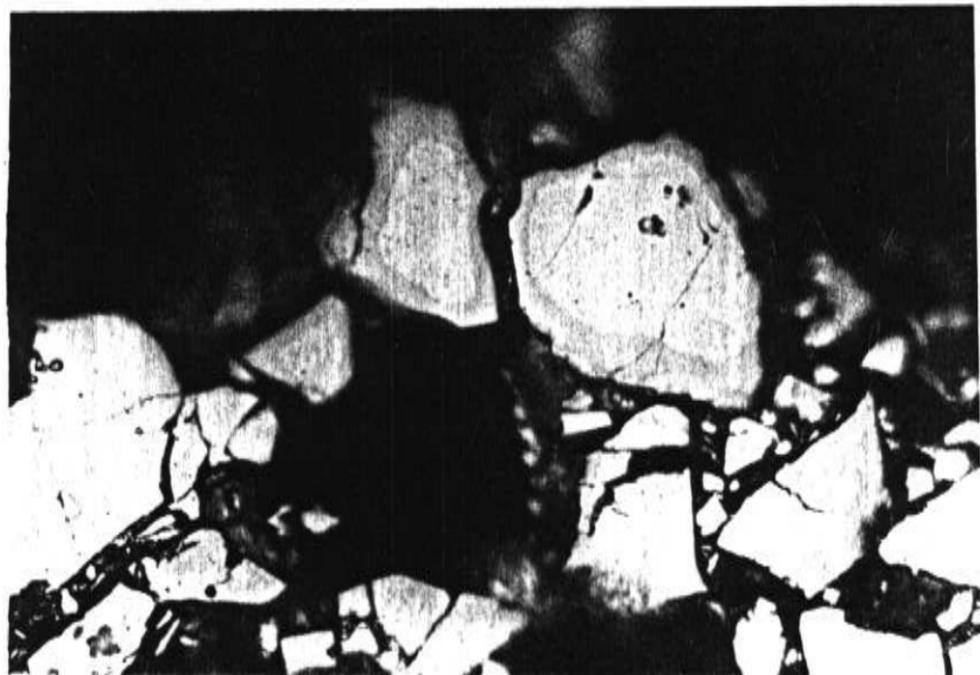


**Fig. 4.5.4 -  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.5}$  abs. 575 °C. Aumento 500X.**

Os padrões de difusão de nitrogênio em outras amostras 2:17 a temperaturas de 500 e 600 °C são mostrados nas figuras subsequentes.

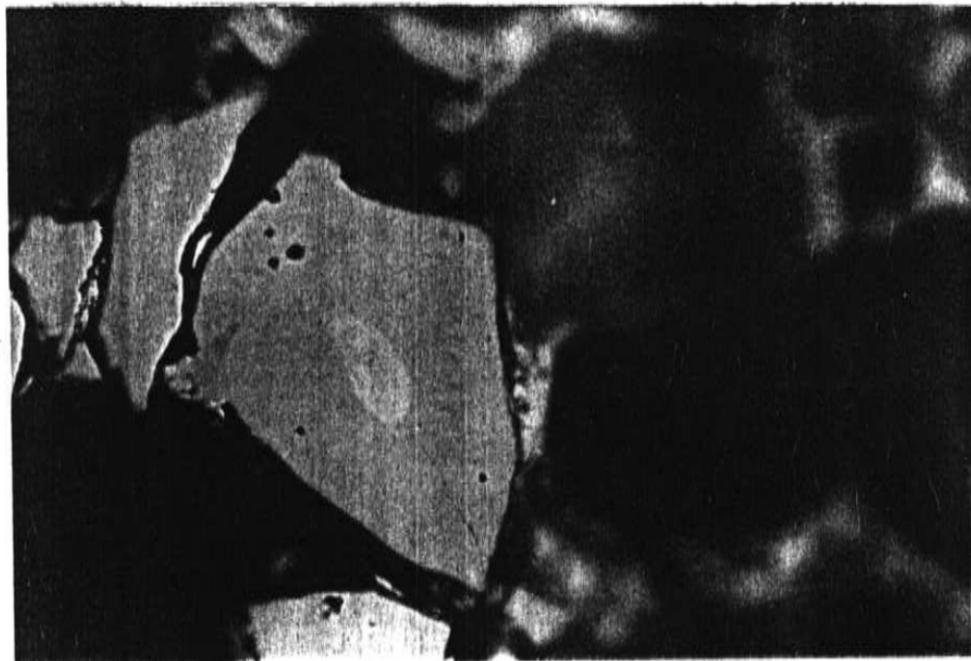
O padrão de difusão para o composto  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$  a 600 °C é visto na figura 4.5.5 e apresenta certa semelhança com o padrão exibido pelo composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . É possível perceber uma camada de nitreto

saturada, sendo formada na parte mais externa da partícula e simultaneamente a ocorrência da difusão do nitrogênio por canais de baixa impedância. Entretanto, esse composto não mostra similaridade no processo de difusão como aquele observado no  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  nitretado, no sentido de não estar evidenciada a formação de uma segunda camada de nitreto quando a concentração está próxima da concentração saturada.



**Fig. 4.5.5 -  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$  abs. 600 °C. Aumento 500X**

A figura 4.5.7 mostra o padrão de difusão a 500 °C para o composto  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Novamente está ausente a formação de uma segunda camada dentro da fase nitreto e constata-se que a difusão de nitrogênio segue o modelo núcleo-camada. O transporte do gás, a partir da superfície, não é efetuado por canais de alta difusibilidade, como acontece para os outros compostos.



**Fig.4.5.6-  $Gd_2Fe_{17}N_{2.0}$ - abs 600 °C. Aumento 500X**



**Fig. 4.5.7 -  $Sm_2Fe_{17}N_{1.7}$ - abs. 500 °C. Aumento 500X**

Comentamos que a difusão de nitrogênio se processa mais rapidamente nos compostos  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  e que o transporte acontece efetivamente através de contornos de grão, contornos de fase e defeitos presentes na partícula. A difusão volumétrica, que a essa temperatura já se inicia para outros compostos, no caso do Pr ainda está ausente. A figura 4.5.8 mostra claramente a difusão ocorrendo por esses canais.

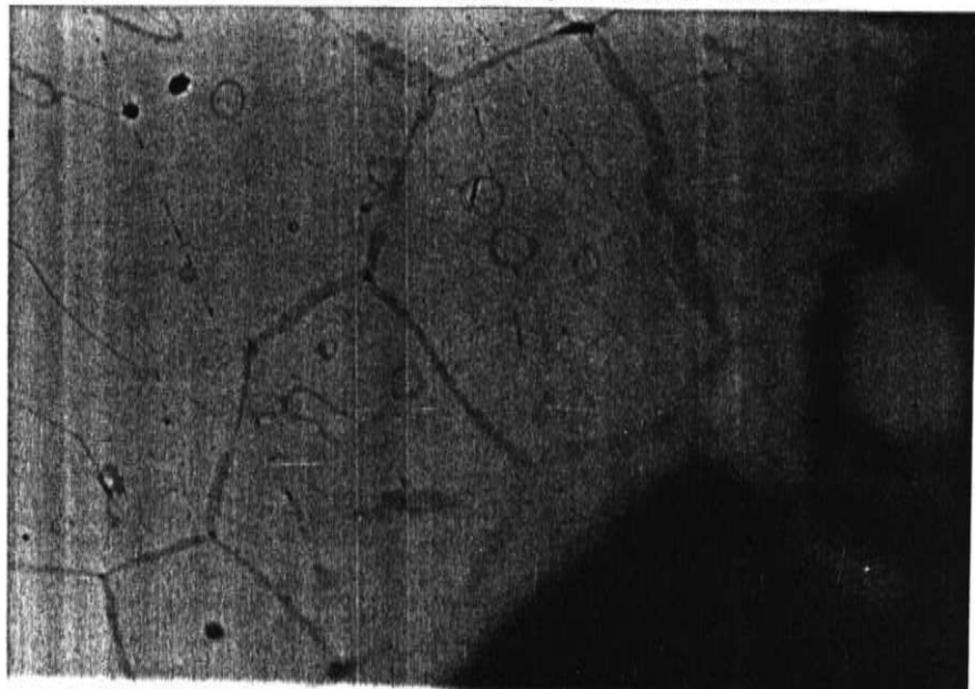


Fig. 4.5.8 -  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$ - abs. 500 °C. Aumento 500X.

#### 4.6 - Estabilidade térmica da fase nitreto.

A difusão do nitrogênio na matriz metálica 2:17 é semelhante ao processo de hidrogenação, porém ambos possuem características distintas em relação à formação de novos compostos. Para o hidrogênio existe a reversibilidade da reação, isto é, se a amostra é aquecida em uma atmosfera pobre em  $H_2$  ou em vácuo, o hidreto se decompõe e os átomos de hidrogênio se combinam na superfície do metal e a quantidade da fase hidreto tende a diminuir. No caso do nitrogênio esse processo não ocorre, indicando que a fase nitreto possui alta estabilidade. Realizamos alguns experimentos que mostraram que além de possuir alta estabilidade, não é possível se conseguir a homogeneização de partículas com concentrações intermediárias, contrariamente aos resultados obtidos por Mukai et al [25]. As micrografias 4.6.1 e 4.6.2 mostram partículas dos compostos  $Nd_2Fe_{17}$  nitretados a 400 e a 500°C, respectivamente, e posteriormente tratadas a 500°C por 24 horas em atmosfera de argônio. Não foi possível observar qualquer evolução da região nitretada, no sentido de alterá-las, tornando as partículas com concentração uniforme. Pode-se concluir então que o tratamento térmico é irrelevante se pretendemos conseguir partículas com concentração homogênea, para  $x < x_{\text{saturação}}$ .

Não foi observado, após tratamento térmico (24h/500 °C) sob atmosfera de argônio, padrões semelhantes aqueles apresentados pelas amostras cujas absorções foram realizadas a 500 °C. Esse comportamento indica que a precipitação de uma camada mais externa é consequência da atmosfera que envolve partículas e não de mecanismos de difusão dentro da fase nitreto.

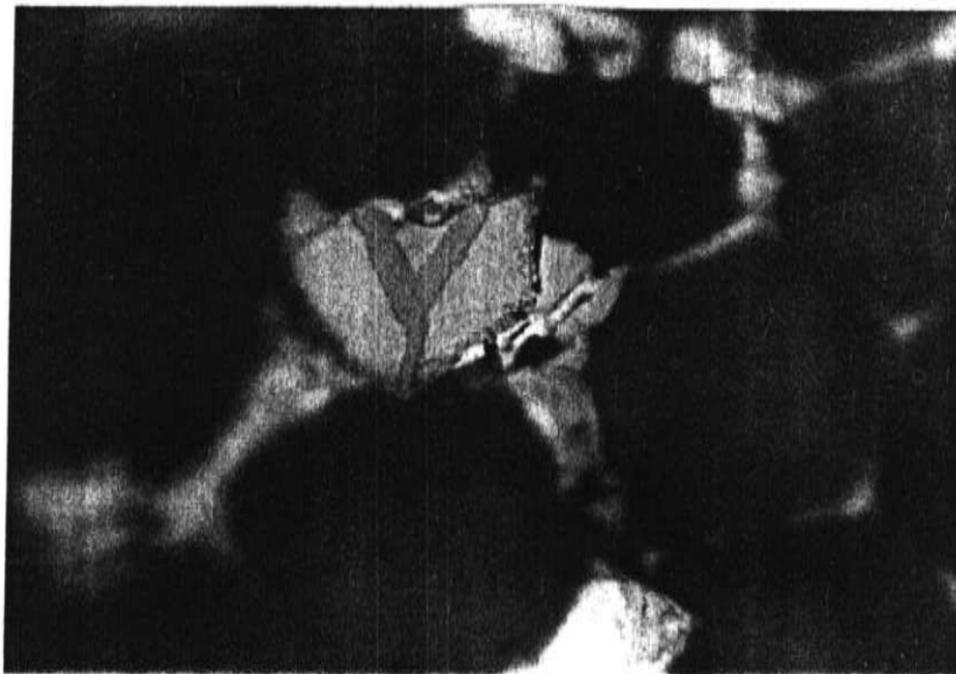


Fig. 4.6.1 -  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$  (abs. 400 °C) tratada a 500 °C/24h em argônio. Aumento 500X.

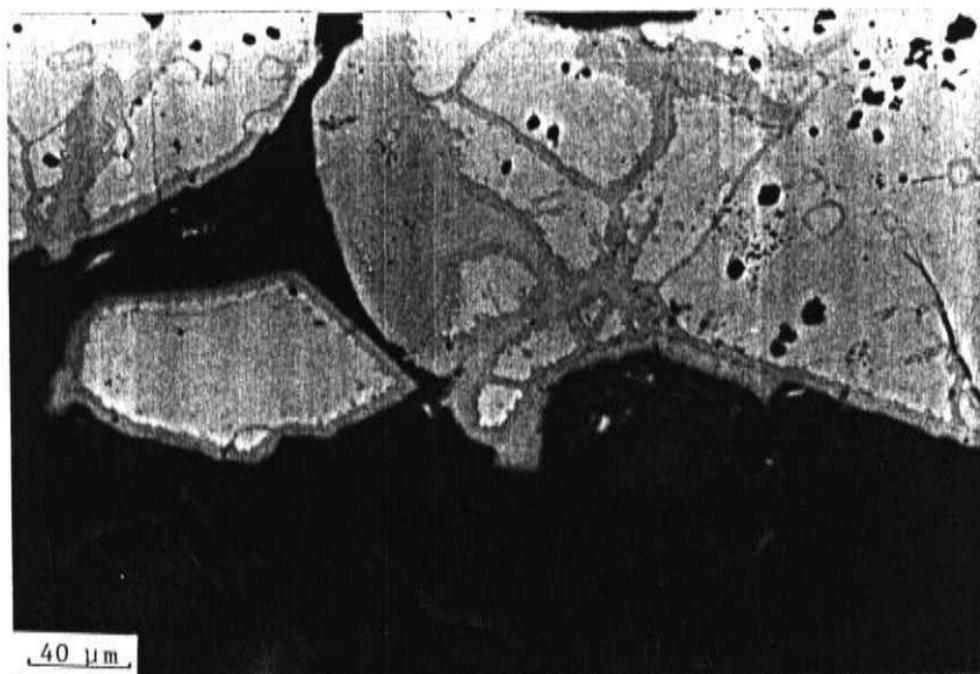


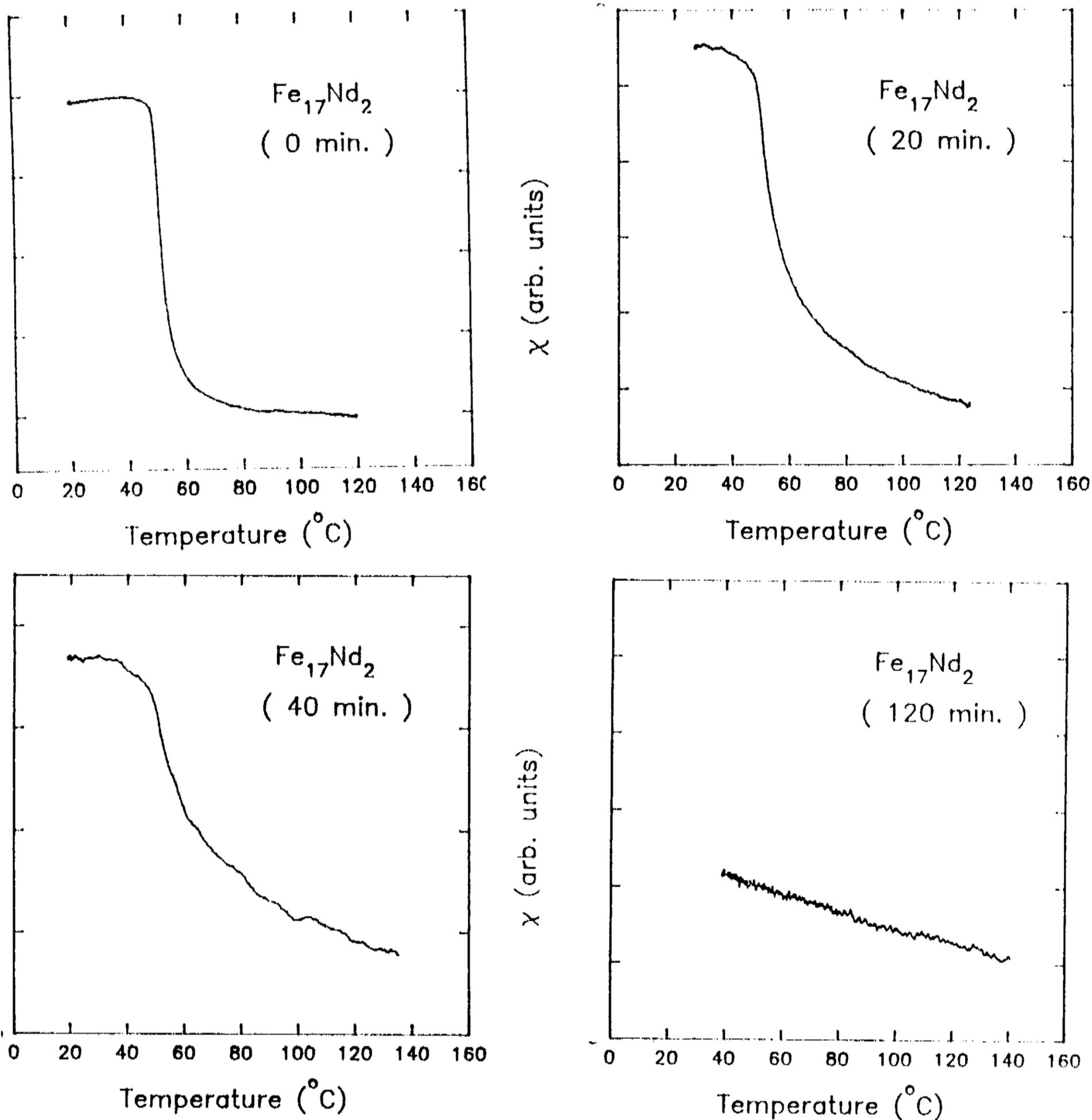
Fig. 4.6.2 -  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{1.0}$  (abs. 500 °C) tratada a 500 °C/24h em argônio. Aumento 250X.

## 4.7 - Análise Termomagnética e campo de tensões.

A absorção de nitrogênio pela fase 2:17 e a subsequente formação da fase nitreto, causa uma expansão volumétrica da rede cristalina da ordem de 7% [6].

No início desse capítulo foi comentado que o alargamento da transição magnética da fase pura está relacionado com o campo de tensões criado pela dilatação da rede na região nitretada e pelo tensionamento da fase pura (fig 4.3.1). Esse estado de "stress" apresentado pelas amostras foi estudado para o composto pulverizado  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ , submetendo a amostra a diversos tempos de moagem, e mantida imersa em n-heptano para evitar oxidação. Esse procedimento introduz nas partículas campos de tensões semelhantes aqueles originados pela absorção de nitrogênio. Os resultados da análise termomagnética são mostrados nas figuras 4.7.1. Para tempos curtos, observa-se que o sinal da transição magnética possui essencialmente as mesmas características apresentadas pelo composto antes de qualquer tratamento mecânico, ou seja, uma transição estreita e bem definida. Esse comportamento nos permitiu concluir que para tempos curtos de moagem, a contribuição majoritária do alargamento da transição para o composto nitretado, é proveniente da expansão da rede durante o processo de formação da fase nitreto. Para tempos maiores de moagem, a forma da transição sofre mudanças acentuadas e para tempo superior a 2 horas, a transição magnética é completamente descaracterizada e dificilmente pode-se reconhecer uma temperatura de Curie para o "composto" 2:17. É muito provável que para esse estado de "stress" já tenhamos no interior das partículas algumas regiões amorfizadas, coexistindo

com outras regiões caracterizadas ainda com ordenamento atômico regular [31].



**Fig. 4.7.1 - Análise Termomagnética de compostos submetidos a vários tempos de moagem.**

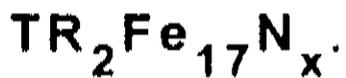
Esses resultados indicam claramente que o alargamento das transições registrado pela análise termomagnética do nitreto pulverizado é devido ao

estado de "stress" estabelecido pela precipitação da fase saturada dentro da fase pura.

Outra indicação que reforça essas conclusões pode ser vista na figura 4.3.12. As linhas de difração superpostas não são tão estreitas como aquelas apresentadas pelas fases separadamente e nem se localizam nas posições esperadas, mas são alargadas e deslocadas. Também a linha correspondente à fase pura está deslocada em sentido oposto ao da fase saturada. Esses deslocamentos opostos advêm do fato que a fase pura, dentro da partícula e na interface das duas fases, está expandida enquanto a saturada está comprimida, e o alargamento da transição magnética é causado por essas deformações não-homogêneas. Esse estado de tensão já havia sido observado por efeito Mossbauer no sistema  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  [32].

É possível estimar o valor médio de "stress" a que uma das fases está submetida, utilizando o deslocamento da linha para a fase pura mostrado na figura 4.3.12. Para essa fase  $\Delta d/d_0 = 0.0081$  e considerando isso como o máximo valor da deformação, e um valor representativo para o módulo de Young (escolhemos o Fe), nós estimamos uma tensão máxima para o sistema,  $\sigma_{\max}$ , próxima a 1600 MPa. A linha alargada da fase pura foi utilizada para estimar o valor médio do "stress" não homogêneo,  $\sigma_{\text{med}}$ . Desde que  $\Delta(2\theta) \approx 0.0035$  rad, temos  $\Delta d/d_0 = \Delta(2\theta)/2\text{tg}\theta \approx 5.1 \times 10^{-4}$  e usando o módulo de Young do Fe, o valor médio do "stress",  $\sigma_{\text{med}}$ , é próximo a  $10^3$  MPa. Esse valor é bastante razoável para descrever o estado de tensão a que estão submetidas as duas fases que coexistem na partícula nitretada.

## 4.8 - Efeito Mossbauer em compostos



O composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  possui uma das mais baixas temperaturas de Curie entre as amostras 2:17 que contêm T.R. leves [23]. À temperatura ambiente é paramagnético e pelo efeito de nitrogenação ele apresenta comportamento ferromagnético com temperatura de Curie próxima a  $450^\circ\text{C}$ . Devido a essas características decidimos acompanhar o processo de nitretação, observando a evolução do espectro Mossbauer, à temperatura ambiente, do material com diversas concentrações nominais de nitrogênio ( $0 \leq x \leq 2.3$ ). Na figura 4.8.1 estão os espectros obtidos para os diferentes valores de  $x$  e onde as setas indicam as linhas de Fe não reagido presente nas amostras.

A área espectral do composto puro diminui à medida que a concentração da fase nitreto cresce, revelando um novo espectro magnético. Para  $x = 0.5$  observa-se uma área extensa e larga com linhas emergentes, correspondendo a uma distribuição de campo hiperfino que mostra que o nitrogênio tem transformado magneticamente parte da amostra [32]. Tal

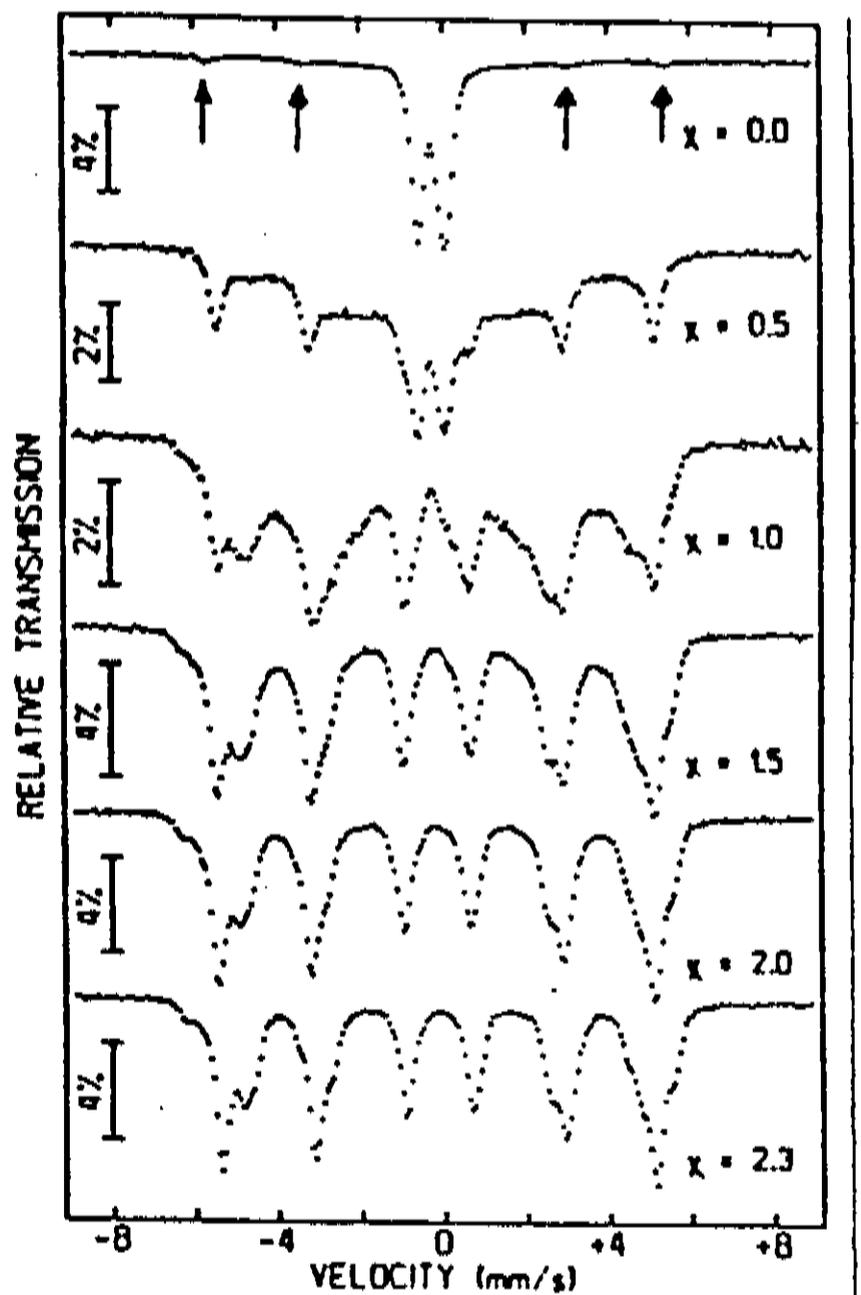


Fig. 4.8.1 - Espectro Mossbauer do composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  a 300 K.

distribuição evidencia a presença de diferentes vizinhanças nos sítios do ferro em estágios iniciais de nitretação. A fase paramagnética indica que uma fração substancial do volume das partículas não contém nitrogênio para promover a transição magnética, característica da fase nitreto. Esse resultado foi confirmado por análise metalográfica, TMA e raios-x. A análise metalográfica tem mostrado que a presença do nitreto se localiza somente em regiões com altas densidades de defeitos. Para  $x = 1.0$  ainda coexiste com a fase nitreto uma significativa quantidade da fase 2:17 pura, e o espectro já revela a componente magnética de forma mais bem definida, porém o campo hiperfino médio é ainda menor que aquele observado quando  $x = 2.3$ . A partir da concentração  $x = 1.5$  os dados de Mossbauer, relacionados com os sítios individuais, não apresentam diferenças substanciais daqueles obtidos para  $x = 2.3$ .

Os resultados analisados para a amostra  $Nd_2Fe_{17}N_x$  são similares aos discutidos para o caso do Pr. Esse comportamento sugere que o efeito do nitrogênio sobre as propriedades magnéticas da fase 2:17, satura abaixo do valor experimental de máxima ocupação. Essa conclusão já foi

extensivamente comprovada através dos difratogramas de raios-x, pelos resultados da análise termomagnética, pelos dados de micro-sonda eletrônica e

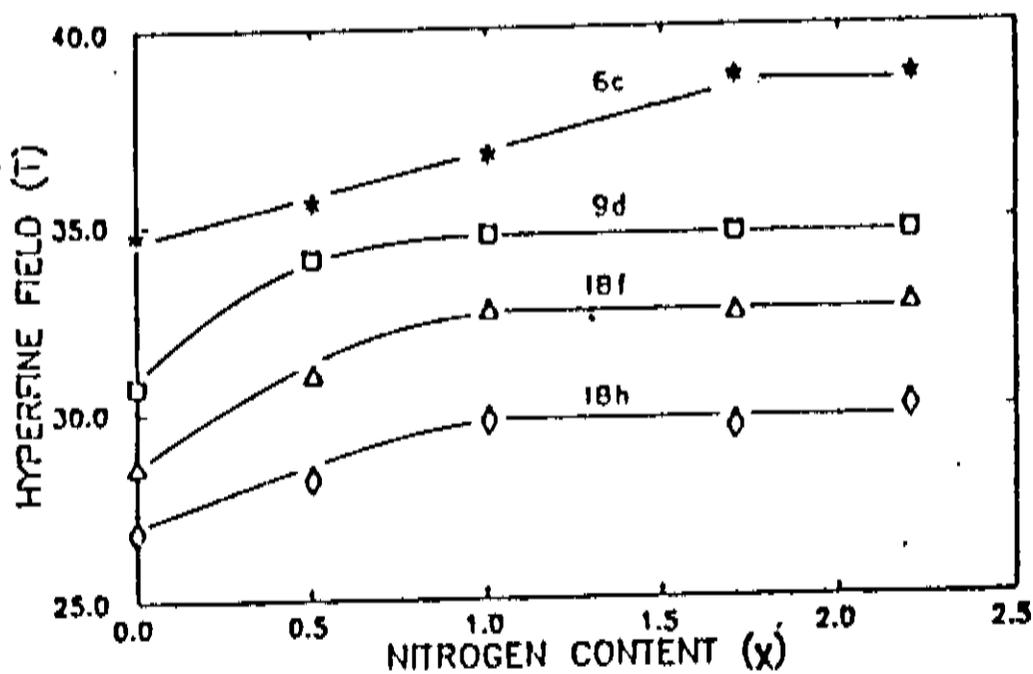


Fig. 4.8.2 - Efeito do N no campo hiperfino em  $Nd_2Fe_{17}N_x$  a 77K.

pela observação óptica direta de análise metalográfica.

Na figura 4.8.2 estão os resultados de campo hiperfino de vários sítios ocupados pelo Fe na amostra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . O valor para o sítio 6c atinge a saturação somente acima da concentração  $x = 1.5$ , enquanto os outros sítios apresentam saturação abaixo do valor  $x = 1.0$ . O maior valor de campo hiperfino ocorre para o sítio 6c, e esse fato é devido à ocupação pelo Fe e a ausência de terra-rara na vizinhança próxima. Esses resultados concordam com as conclusões estabelecidas por Bo Ping Hu et al [12], em artigo publicado pouco anteriormente ao de Ardisson et al [32].

Os resultados obtidos por Dirken et al [33], em princípio indicaram que o nitreto  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , com  $x = x_{\text{sat.}}$ , não deveria apresentar a fase pura 2:17. As medidas realizadas por efeito Mossbauer, entretanto, mostraram que a decomposição do espectro de  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  em nitreto ternário e uma pequena quantidade da fase 2:17 pura que não havia se transformado, é condição suficiente para se obter um ajuste satisfatório dos dados. Novamente, essa interpretação dos dados Mossbauer para amostra saturada ( os autores não especificaram o  $x_{\text{sat.}}$  ), concorda com nossas observações obtidas por diferentes métodos de análise.

#### 4.9 - Amostras do tipo $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{17}$ nitretadas.

As amostras do composto  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{17}$ , com  $0 \leq y \leq 0.4$ , foram obtidas de maneira análoga àquela usada para as outras ligas não cobaltadas e foram submetidas ao mesmo processo de homogeneização a altas temperaturas. Sob a forma de pó (com partículas de diâmetro médio  $\leq 100 \mu\text{m}$ ) foram nitretadas a  $400^\circ\text{C}$  no aparato tipo Sievert, até à concentração máxima obtida para um tempo nunca inferior a 24 horas. Independentemente da quantidade  $y$  de Co, obtivemos um valor de saturação perto de 2.2 at. N/ f.u..

A figura 4.9.1 mostra a variação da temperatura de Curie em função da quantidade  $y$ . Observa-se um aumento contínuo de  $T_c$  à medida que o Co substitui o Fe na fase 2:17. Nota-se que o crescimento de  $T_c$  da amostra nitretada é muito menor que a variação da temperatura de Curie para a fase pura quando  $y$  cresce. Ambas as curvas se cruzam (por extrapolação), próximo a  $y = 0.4$ . O composto nitretado,  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{17}\text{N}_{x \approx 2.2}$ , tem sua temperatura de Curie máxima para um valor

$y = 0.1$  e a partir dessa concentração ela permanece constante, independente da quantidade de Co presente na amostra.

Para concentrações maiores que  $y = 0.6$  a

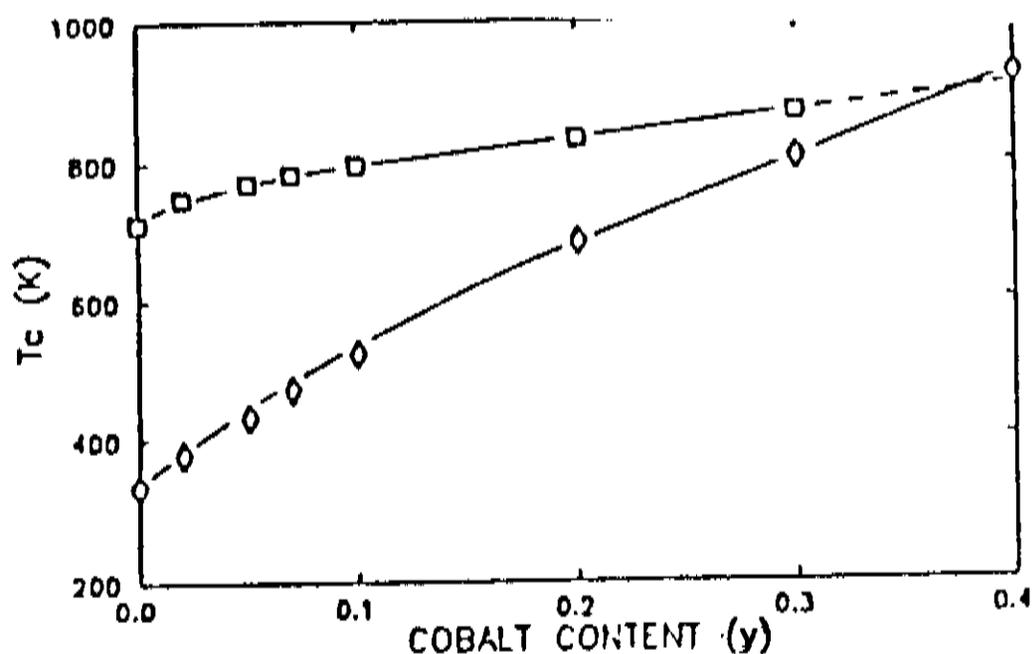


Fig. 4.9.1 - Dependência de  $T_c$  com Co em  $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{17}$  (losângos) e em seu nitreto correspondente (quadrados).

nitrogenação não permite a formação da fase nitreto [34] devido à decomposição da liga em Fe- $\alpha$ , Co e T.R.-N para qualquer temperatura na qual os mecanismos de difusão do nitrogênio na fase 2:17 sejam relevantes.

A figura 4.9.2 mostra a variação do campo hiperfino,  $B_{hf}$ , para diversas concentrações de Co.  $B_{hf}$  cresce continuamente com o valor de  $y$  e indica

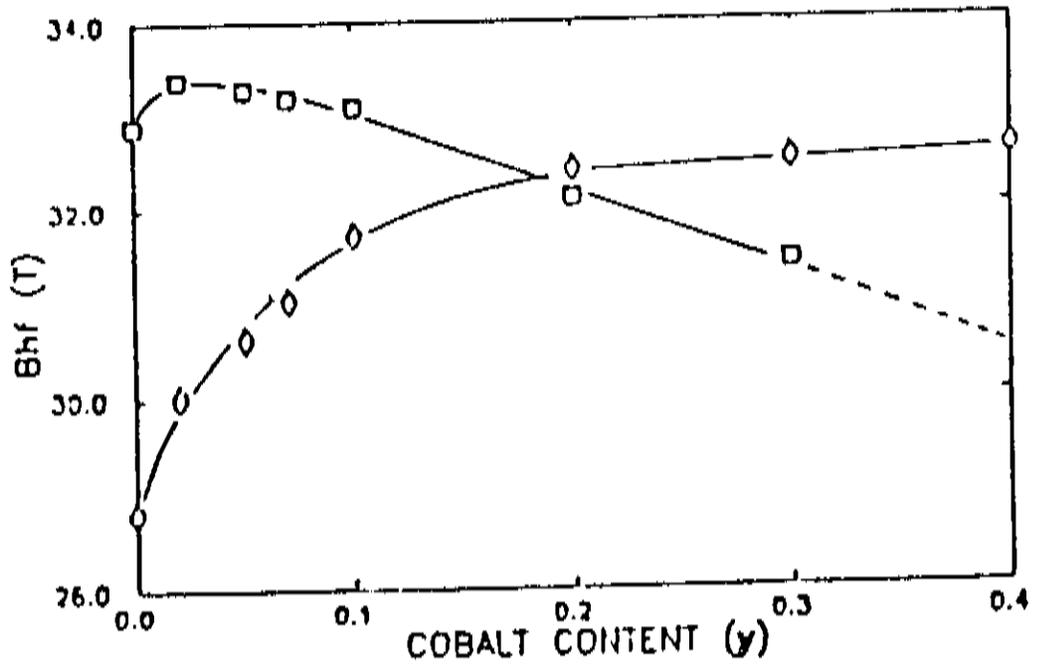


Fig. 4.9.2 - Dependência de  $B_{hf}$  com Co em  $Nd_2(Fe_{1-y}Co_y)_{17}$  (losângos) e em seu nitreto correspondente (quadrado).

uma saturação próxima a  $y = 0.3$  para os compostos sem nitrogênio. Esse comportamento é análogo ao observado em outras ligas e deve estar associado ao momento magnético atômico médio, produzindo um aumento da densidade de "spins" no sítio do núcleo do Fe para  $0.3 \leq y \leq 0.4$ . Comportamento semelhante é encontrado na magnetização de saturação,  $M_s$ , da liga  $Nd_2(Fe_{1-y}Co_y)_{17}$ .

Para os compostos nitretados, o valor de  $B_{hf}$  cresce, atingindo o valor máximo para  $y = 0.02$  e em seguida diminui com a adição de cobalto. Isso pode ser decorrente das alterações similares da densidade de "spin" no núcleo de Fe.

# CAPÍTULO 5

## 5.1 - CONCLUSÕES

A procura de um magneto de altos campos para aplicações tecnológicas tem viabilizado o aparecimento de diversos materiais que apresentam um crescente produto - energia,  $(B \cdot H)_{\max}$ , em diversos laboratórios de pesquisa.

A redescoberta, em 1991 das ligas  $TR_2Fe_{17}$  nitretadas, como material potencialmente viável para aplicações em magnetos permanentes, foi objeto de estudo no desenvolvimento desse trabalho experimental.

Com raras exceções (o oxigênio é a mais representativa), a absorção e desorção de gases por uma rede metálica são muito semelhantes, mas para cada tipo de gás e dependendo do composto metálico, a difusão apresenta características e particularidades próprias do sistema gás-metal considerado.

Observamos que a difusão de nitrogênio em compostos  $TR_2Fe_{17}$ , a temperaturas medianamente elevadas, apresenta padrões distintos para diferentes terras-raras. Para  $TR = Pr$  a difusão se processa preferencialmente por contornos de grão e contornos de fase a uma taxa de reação superior à das outras terras-raras para a formação da fase nitreto. Sob idênticas condições de temperatura e pressão, o composto  $Pr_2Fe_{17}$  pode se transformar em nitreto em um intervalo de tempo sensivelmente menor que os outros isoestruturais contendo terras-raras leves.

A análise metalográfica de partículas nitretadas a várias temperaturas tem mostrado aspectos diferentes daqueles esperados e previstos pela lei de Fick [35]. O modelo núcleo-camada, com o gás penetrando pela superfície da partícula e formando um anel da fase nitreto, cuja espessura depende do tempo de nitretação, só acontece

em altas temperaturas. Para a temperatura de absorção de 400 °C, todos os compostos 2:17 estudados apresentam padrões de difusão que não concordam com o modelo núcleo-camada. À essa temperatura o transporte de nitrogênio para o interior da partícula ocorre preferencialmente através de canais de alta difusibilidade, caracterizados por contornos de grão e de fase e por defeitos remanescentes do processo de pulverização. Quando a temperatura cresce ambos os mecanismos de difusão, por canais e pela superfície da partícula, tornam-se competitivos. Nesses casos é possível observar extensos canais circundados por regiões da fase nitreto e uma camada, na parte mais externa da partícula, exatamente como previsto pela lei de Fick. Para temperatura de absorção próxima a 600 °C, uma fase com coloração mais acentuada começa a se formar dentro da região nitretada. Isso deve corresponder à concentração máxima ( $x = 3,0$ ) que a fase 2:17 permite, segundo a regra de ocupação dos sítios disponíveis na célula unitária.

A análise termomagnética dos compostos nitretados foi conclusiva na determinação da coexistência da fase pura e da fase nitretada na mesma partícula, quando as concentrações nominais são inferiores ao valor de saturação. A detecção de duas transições magnéticas, uma a baixa temperatura correspondente à fase pura 2:17 e outra, característica da fase nitreto saturada, próxima a 450 °C, concorda com as observações ópticas previamente realizadas. Um comportamento, de certa forma inesperado, foi observado na forma da curva de transição magnética da fase pura, quando se determinava a temperatura de Curie do nitreto. Um crescente alargamento na transição, quando  $x$  aumentava, foi associado a campos de tensão surgidos durante a nitretação. A tentativa de simular o estado de "stress" das partículas, utilizando choques mecânicos, foi bem sucedida, e pudemos estudar a variação da largura de transição em função do grau de defeitos produzidos. Ficou definitivamente constatado que tal comportamento é

decorrente da criação de campos de tensão devido à expansão da fase nitreto dentro da partícula.

A homogeneização da fase nitreto, para concentrações menores que  $x_{\text{sat.}}$ , não foi verificada ocorrer a temperatura próxima àquela utilizada para a absorção de nitrogênio. Compostos nitrogenados submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera inerte por 24 horas, não indicaram variações no padrão de difusão. Concluimos que não é possível obter uma distribuição uniforme da fase nitreto sobre todo volume da partícula, por tratamento térmico sob atmosfera inerte. Esses resultados estão em completo desacordo com aqueles reportados por Mukai et al [25], que tratando termicamente o composto  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  por tempo menor que 24 horas, obteve um padrão de difusão muito alterado, considerando o estado inicial do nitreto.

Diferentemente da absorção de hidrogênio por algumas ligas intermetálicas, cujo diagrama PCT apresenta um patamar, no caso do nitrogênio em ligas 2:17 não foi observada, para temperaturas de 500 °C e 600 °C e no intervalo de  $10^{-2}$  a 70 bar, nenhuma pressão invariante com aumento da concentração de átomos de nitrogênio na matriz metálica.

A reação do  $\text{N}_2$  com a fase 2:17 ocorre de maneira irreversível, demonstrando que a fase nitreto formada possui alta estabilidade e sua decomposição seguida por desorção não se processa.

Uma questão extensivamente discutida na literatura compreende os mecanismos de formação da fase nitreto nos compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ . O modelo proposto por Skomsky e Coey [17], preve a formação de solução sólida e a partir dela, quando a concentração de átomos de nitrogênio aumenta, a fase nitreto começa a se precipitar no composto intermetálico. De maneira implícita nesse modelo está a forma contínua da variação da concentração de nitrogênio, estendendo-se por vários micra na interface entre as duas

fases. Nossas primeiras observações metalográficas de amostras  $TR_2Fe_{17}$ , com  $x \ll x_{sat.}$ , evidenciaram que o modelo núcleo-camada não descrevia adequadamente o processo de difusão do  $N_2$ , pelo menos a temperaturas inferiores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . A solução sólida não foi detectada, mas foram observadas regiões bem definidas e com coloração distinta da fase pura que correspondem ao nitreto saturado. A análise termomagnética registrou duas transições, mostrando claramente que a uma temperatura próxima a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , a susceptibilidade magnética da amostra sofria alteração. Essa temperatura de transição caracteriza a fase nitreto, que está presente mesmo para baixas concentrações nominais de nitrogênio.

Medidas subsequentes de raios-x confirmam a coexistência do nitreto e da fase pura 2:17. A análise por micro-sonda eletrônica revelou ambas as fases e um refinamento da técnica permitiu concluir definitivamente que a interface entre as duas fases tem características de uma função degrau, com largura muito inferior àquela prevista pelo modelo de Skomsky e Coey [17]. As conclusões, considerando os resultados obtidos por diversas técnicas, são que: 1- não há formação de solução sólida para posterior precipitação da fase nitreto: essa fase coexiste com a fase pura 2:17 desde o início do processo; 2- a região da interface tem característica quase descontínua na concentração de  $N_2$  e não apresenta largura de vários micra.

## 5.2 - PROPOSTAS

O estudo experimental dos compostos 2:17 nitretados que foi desenvolvido no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, utilizando diversas técnicas de análise, objetivou preparar e caracterizar estrutural e magneticamente os materiais genericamente classificados de nitromagnetos.

No decorrer do trabalho, vários pontos foram abordados de forma intensiva e extensivamente analisados, porém, alguns deles não ainda de forma completa. A questão da degradação térmica para vários nitromagnetos deve ser necessariamente considerada, com o objetivo de se ter uma fundamentação mais abrangente acerca da aplicabilidade desses compostos, especialmente em dispositivos projetados para operar em altas temperaturas.

A continuidade natural do estudo ora apresentado, seria a construção de um magneto permanente, em forma operacional, para aplicações tecnológicas. Deve-se reconhecer, entretanto, que essa etapa tem apresentado dificuldades consideráveis em diversos laboratórios de pesquisa espalhados pelo mundo. O desafio provém, basicamente, de se fundamentar a sistematização da pesquisa e o envolvimento de um estudo mais abrangente das propriedades físico-químicas do nitreto. Acreditamos que inicialmente a solução do problema, pelo menos em certa extensão, pode ser direcionada para a análise de molhabilidade do composto nitretado. Nesse sentido, a utilização de metais puros com baixos e médios pontos de fusão e ligas eutéicas como elementos ligantes, parece indicar a viabilidade de se avançar no processo tecnológico.

Um item, de natureza não tecnológica, mas de interesse como pesquisa básica, deve ser considerado proximamente no decorrer do trabalho. Foi detectado, quando analisávamos alguns difratogramas de raios-x de amostras

contendo Gd, uma variação anômala nas distâncias interplanares do composto nitretado, nos casos de baixas concentrações nominais de nitrogênio.

# REFERÊNCIAS e BIBLIOGRAFIA

- [1]- B. D. Cullity - Introduction to Magnetic Materials- Addison-Wesley Publishing Co, 1972. O capítulo 14 contém um breve histórico do desenvolvimento de magnetos permanentes.
- [2]- David Jiles - Introduction to Magnetism and Magnetic Materials- Chapman and Hall, 1991. Capítulo 13.
- [3]- M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura - J. Appl. Phys., 55 ( 1984 ) 2083.
- [4]- M. Katter, J. Wecker and L. Schultz - J. Magn. and Magn. Materials 92 ( 1990 ) L14-L18.
- [5]- Z. Gu and W. Lai - J. Appl. Phys. 71, 8, 1992, 3911.
- [6]- J. M. D. Coey and H. Sun - J. Magn and Magn. Materials 87, ( 1990 ) L251-L254.
- [7]- H. R. Kirchmayr and E. Burzo - Magnetic Properties of Rare-Earth Elements, Alloys and Compounds, ed. Landolf-Bornstein, 1990, Vol. 19, subvol. d2, (Springer).
- [8]- R. Ballou - Proceedings of Workshop on Magn., Magn. Materials and Their Applications, pag 15, La Habana, Cuba, (1991).
- [9]- K. H. J. Buschow, R. Coehoorn, D. B. de Mooij, K. de Waard and T. H. Jacobs - J. Magn. and Magn Materials 92 (1990) L35-L38.
- [10]- K. Kumar - J. Appl. Phys. 63, 6, (1988).

- [11]- W. E. Wallace - Prog. Solid State Chem., vol 16 (1985), pag. 127.
- [12]- Bo-Ping Hu, Hong-Shuo Li, Hong Sun and J. M. D. Coey - J. Phys.: Condens. Matter 3 ( 1990 ) 3983-3995.
- [13]- H. Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani and D. P. F. Hurley - J. Phys. Condens. Matter 2 ( 1990 ) 6465-6470.
- [14]- J. P. Liu, K. Bakker, F. R. de Boer, T. H. Jacobs, D. B. de Mooij and K. H. J. Buschow - J. Less-Common Metals, 170 ( 1991 ) 109-119.
- [15]- T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato and Y. Nakagawa - IEEE Transactions on Magnetics, 28, 5, 2326, (1992).
- [16]- J. M. D. Coey, J. F. Lawler, H. Sun and J. E. M. Allan - J. Appl. Phys. 69, 5, (1991),3007.
- [17]- R. Skomsky and J. M. D. Coey - IEEE Transactions on Magnetics, 28, 5 (1992).
- [18]- C. C. Colucci, S. Gama, L. C. Labaki and C. A. Ribeiro - J. Alloys and Compounds, 189 (1992) 45-48.
- [19]- C C. Colucci, S. Gama, C. A. Ribeiro, M. A. Hayashi and L. P. Cardoso - Intermag '93, Estocolmo, Suécia.
- [20]- O. Isnard, J. L. Souberoux, S. Miraglia, D. Fruchart, L. M. Garcia and J. Bartolomé - Physica B, 180 - 181, B, (1992) 624.
- [21]- H. Kaneco, T. Kurino and H. Uchida - 7<sup>th</sup> Int. Symposium on Magn. Anisotropy & Coercivity in RE-TM Alloys, Sidney, Austrslia, (1992) 321.

- [22]- H. Uchida, U. Koike, K. Kamada, V. Koeninger, Y. Matsumura, H. H. Uchida, T. Kurino and H. Kaneko - 7<sup>th</sup> Int. Symposium on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys- Sidney, Austrália-(1992), 331.
- [23]- C. C. Colucci, S. Gama and F. A. O. Cabral - IEEE Transactions on Magnetism, 28, 5, (1992) 2578.
- [24]- H. H. Uchida, H. Uchida, T. Yanagisawa, V. Koeninger, Y. Matsumura, U. Koike, K. Kamada and T. Kurino - 7<sup>th</sup> Int. Symposium on Magn. Anisotropy & Coercivity in RE-TM Alloys- Sidney, Austrália(1992), 342.
- [25]- T. Mukai and T. Fujimoto - J. Magn. and Magn. Materials 103 (1992), 165-173.
- [26]- S. Miraglia, J. L. Soubeyroux, C. Kolbek, O. Isnard, D. Fruchart and M. Guillot - J. Less-Common Metals, 171 (1991) 51-61.
- [27]- O. Isnard, S. Miraglia, D. Fruchart and J. Desportes - J. Magn. and Magn Materials, 103 (1992) 157-164.
- [28]- J. D. Fast, Gases in Metals, Philips Technical Library (1976), 149.
- [29]- L. S. Darken and R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Co (1953), 311.
- [30]- S. B. Reed, IV - ICXOM, Orsay, France, (1965),339-349.
- [31]- C. C. Colucci, S. Gama and C. A. Ribeiro- Journal of Alloys and Compounds 194 (1993), 181-185.

- [32]- J. D. Ardisson, M. Bogé, A. I. C. Persiano, C. C. Colucci e S. Gama, IEEE Trans. Magn. 28, 5, 2584 (1992).
- [33]- M. W. Dirken, R. C. Thiel, R. Coehoorn, T. H. Jacobs and K. H. J. Buschow - J. Magn. and Magn. Mat. 94(1991) L15-L19.
- [34]- Xie Xu and S. A. Shaheen - J. Appl. Phy. 73, 4 (1993).
- [35]- J. Crank - The Mathematics of Diffusion - Clarendon Press- 1975.