

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS
E ESTRUTURAIS DO COMPOSTO
 $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$ E SEUS NITRETOS.**

ROBERTO CÂMARA DE ARAÚJO

Orientador : Francisco de Assis Olímpio Cabral

Tese apresentada à Universidade
Federal do Rio Grande do Norte como
requisito parcial à obtenção do grau de

MESTRE em Física.

Natal, Junho de 1994.

Agradecimentos:

- A Cabral, pela sua valorosa amizade orientação que foram peças fundamentais para a realização deste trabalho.
- A Umberto e Jackson pelas discussões e a imprescindível ajuda na realização do experimento e Mössbauer.
- A Edileide pela compreensão durante todos o tempo em que foi realizado este trabalho
- Às pessoas do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do IFGW- Unicamp, em especial ao Prof. Gama, pela ajuda prestada durante minha estadia no seu laboratório.
- Aos colegas de curso, em especial Amadeu, Claudionor, Milton, João Medeiros, Ana Lúcia e Selma pela boa amizade durante esses anos.
- Aos professores do DFTE, em especial àqueles que colaboraram diretamente para a minha formação acadêmica.
- Aos funcionários do DFTE Carlos, Regina, Solto, Genildo, Ivan, e a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.
- A Raul Seixas, pela sua obra que em muitas vezes me fez relaxar.
- À CAPES pela bolsa concedida.
- Enfim a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

A substituição parcial do Sm por um Mischmetal (MM) rico em Ce , no composto Sm_2Fe_{17} e seus nitretos foi estudada através de metalografia ótica, Análise Termomagnética, espectroscopia Mössbauer, Difratomia de raio-x e Medidas de Magnetização.

Um sistema de fase única é encontrado para uma substituição até 50% at de Mischmetal. Esses intermetálicos na forma $Fe_{17}(Sm_{1-x}MM_x)_2$ absorvem uma substancial quantidade de Nitrogênio.

Após a nitrogenação há um aumento no volume da célula unitária. Uma mudança espetacular é observada nas propriedades magnéticas dos nitretos em relação ao composto de origem, $Fe_{17}(Sm_{1-x}MM_x)_2$. A Temperatura de Curie sofre uma variação da ordem de 350 °C. Como mais importante, a Anisotropia basal do composto de origem muda para uma direção uniaxial. Um Campo de Anisotropia (H_A) de 7.2 T e Magnetização de Saturação M_S de 100 emu/g, foi registrada para o nitreto com o maior percentual de Mischmetal.

Abstract

The partial substitution of Sm by a Ce rich Mischmetal, in intermetallic compound Sm_2Fe_{17} at their nitrides was studied through optical metalography, Termomagnetic analysis, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetization measurement.

A single phase system was for a maximum of 50% at of Mischmetal. The intermetallic in the form $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$, absorb substantial quantities of nitrogen.

In general nitrogenation induces a large increase in the unit cell volume. Futhermore there are dramatic modification of the magnetic properties. The Curie Temperature is increased by approximatly 350 °C and also the basal plane Anisotropy of $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$ change into uniaxial Anisotropy after nitrogenation. For high Mischmetal content the uniaxial Anisotropy is typically of 7.2 T and the Saturation Magnetisation is of 100 emu/g.

there are a larger increase in unit cell volume. One notable change can be see in the magnetic properties, in nitrides in relationship of the parent compound, $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$. Curie Temperatures of nitrides are approximately 350 °C higher in conection of the parent compound. More importantly, the basal plane anisotropy of the parent compound change to an axial direction . One anisotropy field of 7.2 T and magnetization of saturation to magnetizin field of 1.4 T, was look to the nitride with large quantity of Mischmetal.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
1 Introdução	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Metodologia e Objetivo do Trabalho	4
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Os Sistemas Binários Terra Rara(<i>R</i>)-Fe	6
2.1.1 Sistema Binário <i>Sm - Fe</i>	8
2.1.2 Sistema binário <i>Ce-Fe</i>	11
2.1.3 Sistema binário <i>Nd - Fe</i>	13
2.2 Reação Nitrogênio - R_2Fe_{17}	16
2.3 Os Compostos de R_2Fe_{17} e $R_2Fe_{17}N_{3-\delta}$, com <i>R</i> = Terra Rara	20
3 Materiais e Métodos	30
3.1 Preparação das Amostras	30
3.1.1 O sistema de Fusão	30
3.1.2 Fusão das Amostras	31
3.1.3 Tratamento Térmico	33

3.1.4	Preparação das Amostras para Nitrogenação	33
3.2	Métodos de Análise	35
3.2.1	Análise Termomagnética AC (ATM)	35
3.2.2	Metalografia Ótica	41
3.2.3	Difratometria de Raios-x	42
3.2.4	Espectroscopia Mössbauer e Medidas de Magnetização	42
4	Resultados e Discussões	43
4.1	Microestrutura das ligas $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$	43
4.1.1	Nitretos $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}N_\delta$	58
4.2	Conclusões.	70
4.3	Sugestões para trabalhos futuros.	71
A	Fórmula para Nitrogenação	72
B	Linhas do Espectro Mössbauer	76
C	Programa para Análise Termomagnética	80
	REFERÊNCIAS	89

Lista de Figuras

1.1	<i>Variação do $(BH)_{max}$ com o passar dos anos</i>	2
2.1	<i>Estrutura cristalina para os compostos R_2Fe_{17} e seus nitretos, com $R =$ Ce a Tb.</i>	7
2.2	<i>Estrutura cristalina para os compostos R_2Fe_{17} e seus nitretos, com $R =$ Dy a Lu.</i>	7
2.3	<i>Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $Sm - Fe$ (após Buschow [6]). .</i>	10
2.4	<i>Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $Ce - Fe$ (após Gschneidiner and Verkade [7]).</i>	12
2.5	<i>Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $Nd - Fe$ (após Schneider et. al. [18])</i>	15
3.1	<i>Diagrama esquemático do forno a arco.</i>	31
3.2	<i>Diagrama esquemático do equipamento de Sieverts.</i>	34
3.3	<i>Esquema de um transformador.</i>	37
3.4	<i>Bobina preenchida com material magnético.</i>	37
3.5	<i>Diagrama esquemático do equipamento de Análise Termomagnética. . . .</i>	40
4.1	<i>Micrografia da liga Sm_2Fe_{17} como fundida.</i>	43
4.2	<i>Micrografia da liga Sm_2Fe_{17}, após tratamento térmico.</i>	44
4.3	<i>ATM da liga Sm_2Fe_{17}.</i>	45

4.4	<i>Difratograma da liga Sm_2Fe_{17}.</i>	46
4.5	<i>Espectro Mössbauer da liga Sm_2Fe_{17}, os B_{Hf} correspondem ao composto 2:17.</i>	47
4.6	<i>Micrografia da liga $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}$.</i>	48
4.7	<i>Micrografia da liga $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}$.</i>	48
4.8	<i>Micrografia da liga $(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}$.</i>	49
4.9	<i>Micrografia da liga $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$.</i>	49
4.10	<i>Micrografia de liga com Mischmetal, podemos notar o Fe livre nas bordas.</i>	50
4.11	<i>Difratograma da liga $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}$.</i>	51
4.12	<i>Difratograma da liga $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}$.</i>	51
4.13	<i>Difratograma da liga $(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}$.</i>	52
4.14	<i>Difratograma da liga $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$.</i>	52
4.15	<i>ATM da liga $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$.</i>	53
4.16	<i>ATM da liga $(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}$.</i>	54
4.17	<i>ATM da liga $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}$.</i>	54
4.18	<i>ATM da liga $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}$.</i>	55
4.19	<i>Espectro Mössbauer da liga $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$.</i>	56
4.20	<i>Micrografia da liga $(Sm_{0.4}MM_{0.6})_2Fe_{17}$, mostrando a formação de duas fases.</i>	56
4.21	<i>ATM da liga $(Sm_{0.4}MM_{0.6})_2Fe_{17}$, temos duas transições.</i>	57
4.22	<i>Difratograma do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$.</i>	58
4.23	<i>ATM do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$.</i>	59
4.24	<i>Espectro Mössbauer do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$.</i>	60
4.25	<i>Difratograma do nitreto $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}N_{2.7}$.</i>	61
4.26	<i>Difratograma do nitreto $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}N_{2.1}$.</i>	62
4.27	<i>ATM do nitreto $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}N_{2.1}$.</i>	63

4.28	<i>ATM do nitreto</i> $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}N_{2.7}$	63
4.29	<i>ATM do nitreto</i> $(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}N_{2.5}$	64
4.30	<i>ATM do nitreto</i> $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$	64
4.31	<i>Espectro Mössbauer do nitreto</i> $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$, orientado em um campo de 0.8 T	66
4.32	<i>Espectro Mössbauer do nitreto</i> $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$	67
4.33	<i>Medida de Magnetização da amostra</i> $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$	68
A.1	<i>Esquema do sistema para absorção de gás.</i>	73
B.1	<i>Eixos coordenados.</i>	77
B.2	<i>Espectro Mössbauer para o Fe metálico.</i>	79
B.3	<i>Espectro Mössbauer para o Fe metálico, orientado.</i>	79

Lista de Tabelas

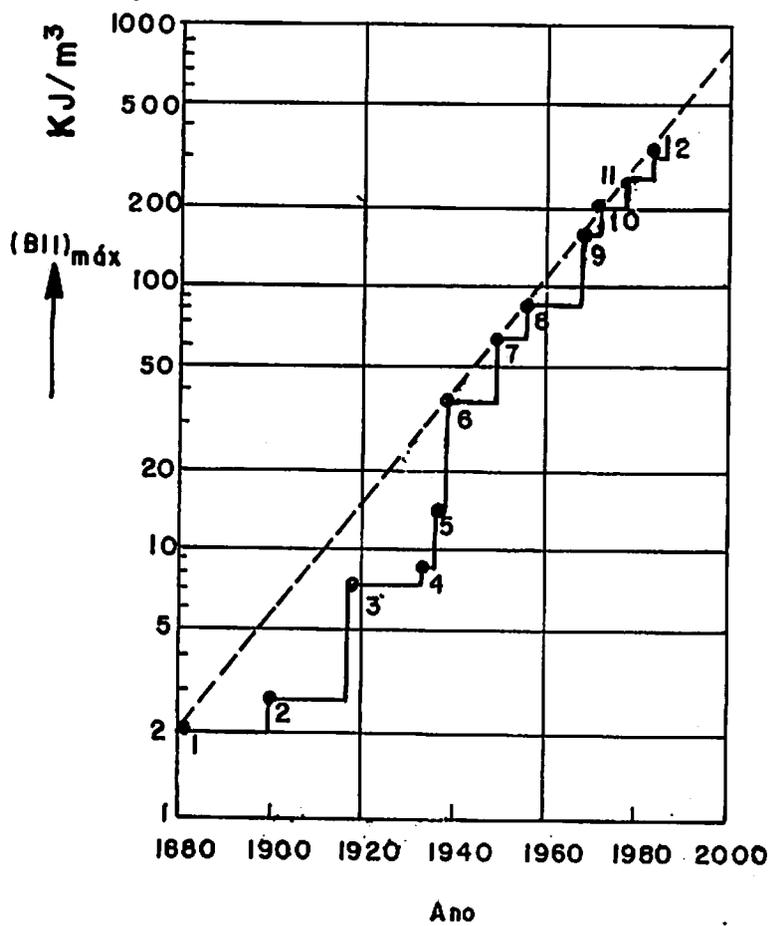
2.1	Estrutura cristalina de compostos $R-Fe$	8
2.5	Propriedades magnéticas do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.9}$	29
3.1	Composição do Mischmetal	32
3.2	Valores da substituição do Sm nas ligas $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$	32
3.3	Tempo de Nitrogenação.	35
4.1	Campos Hiperfinos B_{hf} das ligas Sm_2Fe_{17} , $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$ e seus nitretos.	60
4.2	Temperatura de Curie das ligas $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$ e seus nitretos.	65
B.1	Dependência angular das transições Mössbauer	77

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Gerais

Dentre as áreas de pesquisas em novos materiais, aquela que possivelmente despertou o maior interesse tecnológico foi a de materiais magnéticos. Um destaque especial, devido a sua rápida absorção pela indústria, vem sendo dado à pesquisa em magnetos permanentes, afim de atender a grande demanda do mercado, bem como obter substitutos para os materiais tradicionais. As pesquisas nessa área levaram à descoberta de materiais que substituem com grandes vantagens os aços usados até os anos 30. Entre alguns materiais usados na década de trinta e os descobertos nos anos oitenta podemos citar aços carbono adicionado com tungstênio, com ou sem *Co*, alnicos e ferritas hexagonais de bário, ligas de *Co - Fe* com platina, ligas de *Al - Ni* com ou sem *Co*, *SmCo₅*, *PrCo₅*, *Nd₂Fe₁₄B* e *Pr₂Fe₁₄B*. Para se ter idéia da velocidade destas pesquisas é bom citar que as ligas à base de *Co*-Terra Rara só entraram em cena nos anos 60. Essas ligas eram até então as que maior produto energia $(BH)_{max}$ forneciam. A figura 1.1 mostra a evolução do produto energia desses materiais a partir do início do século.



1-	Aço Carbono
2-	Aço Tungstênio
3-	Aço Cobalto
4-	Liga Al - Fe - Ni
5-	Ticonal II
6-	Ticonal G
7-	Ticonal GG
8-	Ticonal XX
	(Valor de Laboratório)
9-	SmCo ₅
10-	SmPrCo ₅
	(Valor de Laboratório)
11-	Sm(Co ₂ Fe ₂ Mn) _{8.5}
	(Valor de Laboratório)
12-	Liga Nd - Fe - B
	(Valor de Laboratório)

Figura 1.1: Variação do $(BH)_{max}$ com o passar dos anos

Em 1983 o mercado de ímãs permanentes foi tomado de assalto pelo anúncio da Sumitomo (Japão) e da General Motors (USA) de um novo ímã permanente a base de Nd-Fe-B, tendo o composto $Nd_2Fe_{14}B$ como fase majoritária. O magneto da sumitomo (Neomax) foi produzido pela rota padrão de sinterização do pó muito semelhante àquela empregada anteriormente na produção de ímãs à base de Samário e Cobalto tal como $SmCo_5$. A General Motors, por outro lado, obteve seu material pela técnica de "melt-spining", que produz finas placas com grãos extremamente finos. Tais placas podem ser processadas na forma de ímãs usando-se uma resina como ligante. Desde 1983 que o uso de ímãs Nd - Fe - B vem crescendo progressivamente em muitas áreas tecnológicas tais

como: auto-falantes, telefones, discos magnéticos, motores elétricos, etc...

Talvez a descoberta que venha mais revolucionar a área de magnetos permanentes seja aquela obtida por Mike Coey e colaboradores [61] do Trinity College (Dublin) que obteve um novo material cuja composição é $Sm_2Fe_{17}N_x$. Neste sistema o nitrogênio é difundido na fase Sm_2Fe_{17} ocupando posições intersticiais na rede romboédrica. Este simples procedimento transforma um composto (Sm_2Fe_{17}) com uma modesta magnetização de saturação (M_S), com anisotropia planar e uma baixa temperatura de Curie ($112^\circ C$) num magneto com M_S comparável a do $Nd_2Fe_{14}B$, com anisotropia uniaxial e um campo de anisotropia substancialmente maior do que o do $Nd_2Fe_{14}B$ e um aumento espetacular na temperatura de Curie ($460^\circ C$), propriedades requeridas para se fazer um excelente ímã permanente. Portanto, num campo magnético, uma amostra policristalina deste composto pode ser totalmente alinhada e isso representa o maior avanço obtido em ímãs permanentes depois do advento do Neomax, sete anos atrás.

Além do interesse tecnológico, a pesquisa das propriedades físicas destes sistemas vem desafiando uma grande quantidade de pesquisadores da área de Física da Matéria Condensada, no sentido de compreender suas propriedades intrínsecas, e portanto, determinar as causas de tão drásticas mudanças observadas nas propriedades magnéticas. O efeito mais impressionante causado pelos átomos intersticiais é o enorme aumento na temperatura de Curie. Atualmente já está estabelecido, tanto de resultados experimentais [29] quanto de cálculos teóricos [?], que este efeito é devido principalmente a expansão volumétrica, sendo secundária a natureza química do átomo intersticial. Contudo, o efeito mais importante observado no $Sm_2Fe_{17}N_x$ é, sem dúvida, a modificação na anisotropia magnetocristalina que torna-se uniaxial quando o composto Sm_2Fe_{17} é nitrogenado. É importante ressaltar que toda a família de intermetálicos Terra Rara- Fe tem a habilidade de absorver grandes quantidades de átomos intersticiais; no entanto, até agora somente o $Sm_2Fe_{17}Z_x$ ($Z = N$ e C) apresentou anisotropia uniaxial [?, ?, ?].

Não obstante, a situação atual aponta na busca de materiais economicamente viáveis. Embora possua as propriedades necessárias para se obter um excelente ímã permanente, o composto $Sm_2Fe_{17}N_x$, apresenta algumas características indesejáveis do ponto de vista tecnológico. Por exemplo, o nitreto é metaestável e se o composto é aquecido até 700 °C ele se decompõe, isto é, ele separa-se em SmN e Fe , com um efeito desastroso na coercividade. Um outro problema é o econômico, uma vez que, o Sm , representando apenas dois por cento do teor das terras raras no minério, possui um custo elevado em relação as outras terras raras mais abundantes.

1.2 Metodologia e Objetivo do Trabalho

No presente trabalho estudamos de uma forma sistemática as relações de fases e o comportamento magnético de ligas $Sm - MM - Fe$, onde MM é um MISCHMETAL rico em Ce . Após subsequente nitrogenação tentar-se-á reproduzir nitretos com o Sm parcialmente substituído pelo Mischmetal com estequiometria $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}N_\delta$, com $x=0.0$ a 0.6 , o que nos levará ao conhecimento da viabilidade ou não de se produzir ímãs permanentes de boa performance com matéria prima nacional e de baixo custo, substituindo assim nestes compostos, o Sm pelo Mischmetal.

O presente trabalho foi executado na seguinte sequência:

- 1) Preparação de ligas por fusão a arco e posterior tratamento térmico em atmosfera inerte, com o intuito de se verificar através de metalografia ótica, difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer e medidas de susceptibilidade AC, a formação e o comportamento magnético e estrutural dos intermetálicos formados.

- 2) Nitrogenação dos compostos $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$ utilizando a técnica de equilíbrio do composto em atmosfera de nitrogênio.

3) Verificar a modificação das propriedades magnéticas dos intermetálicos 17:2 após a nitrogação . Em particular, as alterações na temperatura de Curie, facilmente detectadas por medidas de susceptibilidade AC, e na anisotropia magnetocristalina, usando as técnicas de espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização com um pó orientado.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Os Sistemas Binários Terra Rara(*R*)-Fe

Os elementos da tabela periódica chamados de Lantanídeos, ou mais comumente chamados de *Terras Raras*, têm todas estruturas eletrônicas bastante parecidas, possuem por conseguinte propriedades físico-químicas bastante semelhantes. Esses elementos apresentam em geral solubilidade no *Fe* que não excede 1% wt. As *Terras Raras*, ao formarem compostos binários com o *Fe*, observa-se que a entropia e ponto de fusão do composto formado são diretamente proporcionais ao peso atômico da Terra Rara [3].

Outra característica apresentada nesses sistemas binários *R – Fe* é a existência de um eutético, esse ponto de eutético apresenta uma composição rica em Terra Rara. Observa-se também, que a Temperatura do eutético é diretamente proporcional ao peso atômico da Terra Rara envolvida no sistema. As *Terras Raras* ao se unirem ao *Fe*, formam até quatro compostos estáveis, com exceção do *La* onde nenhum composto é formado.

Na tabela 2.1 são listadas as estruturas cristalinas nos quais esses compostos são formados.

Nas figuras 2.1 e 2.2 mostramos a estrutura cristalina dos compostos R_2Fe_{17} e

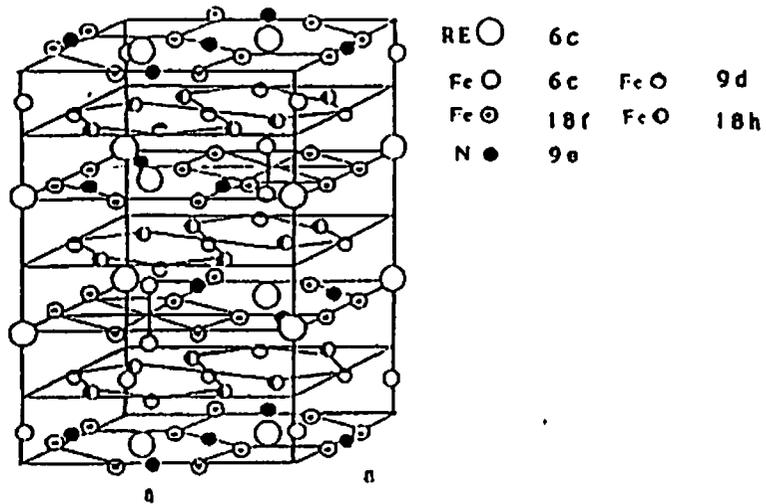


Figura 2.1: Estrutura cristalina para os compostos R_2Fe_{17} e seus nitretos, com $R = Ce$ a Tb .

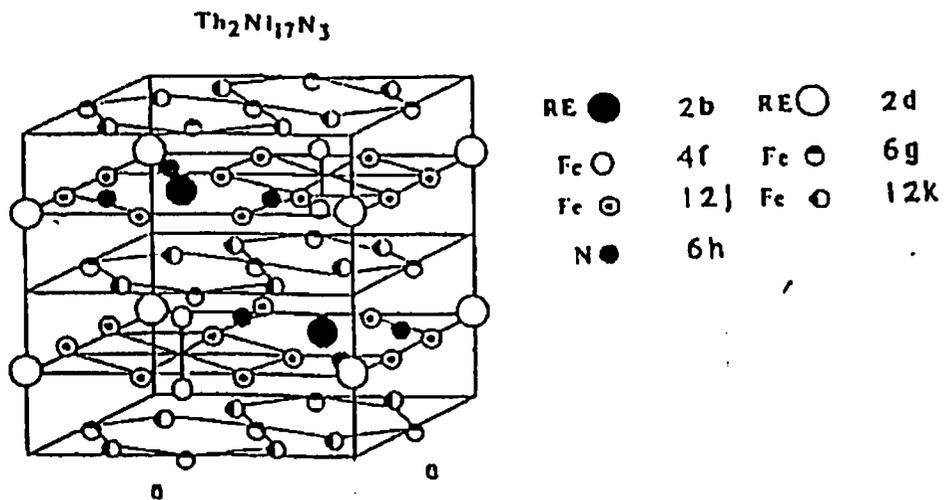


Figura 2.2: Estrutura cristalina para os compostos R_2Fe_{17} e seus nitretos, com $R = Dy$ a Lu .

seus nitretos, que são as estruturas de interesse no presente trabalho.

O Mischmetal usado no presente trabalho é rico em *Ce*, *Nd* e *Sm*, portanto só será apresentado aqui diagrama de equilíbrio de fases do *Fe* com esses elementos.

Table 2.1: Estrutura cristalina de compostos *R-Fe*

Composto	Estrutura
R_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17} Th_2Ni_{17}
R_6Fe_{23}	Th_6Mn_{23}
RFe_3	$PuNi_3$
RFe_2	$MgCu_2$

2.1.1 Sistema Binário *Sm – Fe*

Uma das primeiras investigações do sistema *Sm – Fe* foi feita por Copeland and Karto [16], que usaram técnicas de Raios-x, análise térmica e metalografia. Foram investigadas ligas na faixa de 30-80% atômico de *Sm*, e confirmada somente a existência do composto $SmFe_2$, observado também por Wernicke and Geller [10] e Mansey et al [11]. Posteriormente Buschow [6], usando técnicas de Raios-x, análise térmica e metalografia, e varrendo a faixa inteira de composição observou que para o sistema *Sm – Fe* existem três compostos estáveis, sendo eles; Sm_2Fe_{17} , $SmFe_3$ e o $SmFe_2$. O composto Sm_2Fe_{17} , que antes havia sido denotado como $SmFe_7$ por Ray [13] e por Buschow, possui estrutura romboédrica tipo Th_2Zn_{17} e forma-se periteticamente a uma temperatura de 1280 °C.

O composto $SmFe_2$, confirma a descoberta de autores anteriores, ele possui estrutura hexagonal tipo $MgCu_2$, formando-se periteticamente a $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$. O terceiro e último composto estável no sistema $Sm-Fe$ encontrado por Buschow foi o $SmFe_3$, possuindo estrutura tipo $PuNi_3$ e formando-se periteticamente em $1010\text{ }^\circ\text{C}$ [30].

A partir de medidas de magnetização, σ versus temperatura, Buschow observou que os três compostos são magneticamente ordenados. Na técnica foi usado baixo campo ($\approx 1\text{ KOe}$), e a faixa de temperatura foi de -170 a $527\text{ }^\circ\text{C}$. A partir da curva de Magnetização versus Temperatura, foi determinada a temperatura de Curie para cada composto, essas temperaturas são as seguintes,

$$SmFe_2 - 402\text{ }^\circ\text{C}$$

$$SmFe_3 - 377\text{ }^\circ\text{C}$$

$$Sm_2Fe_{17} - 112\text{ }^\circ\text{C}$$

Na faixa de composição analisada (30 a 80% at de Sm) Buschow observou, em amostras como fundidas, que as fases Sm_2Fe_{17} e $SmFe_2$ estão presentes em quantidades relativamente grandes e em especial em ligas de composição com 75% at de Fe a fase $SmFe_3$ é bastante rarefeita, sugerindo então que esta última forma-se muito lentamente a partir da fusão, em comparação com as outras duas fases adjacentes.

A Temperatura do ponto eutético para o sistema binário $Sm - Fe$ é de $720\text{ }^\circ\text{C}$ e a partir de dados metalográficos foi possível estimar sua composição em aproximadamente 72.5% de Sm .

O diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $Sm - Fe$ é dado na figura 2.3.

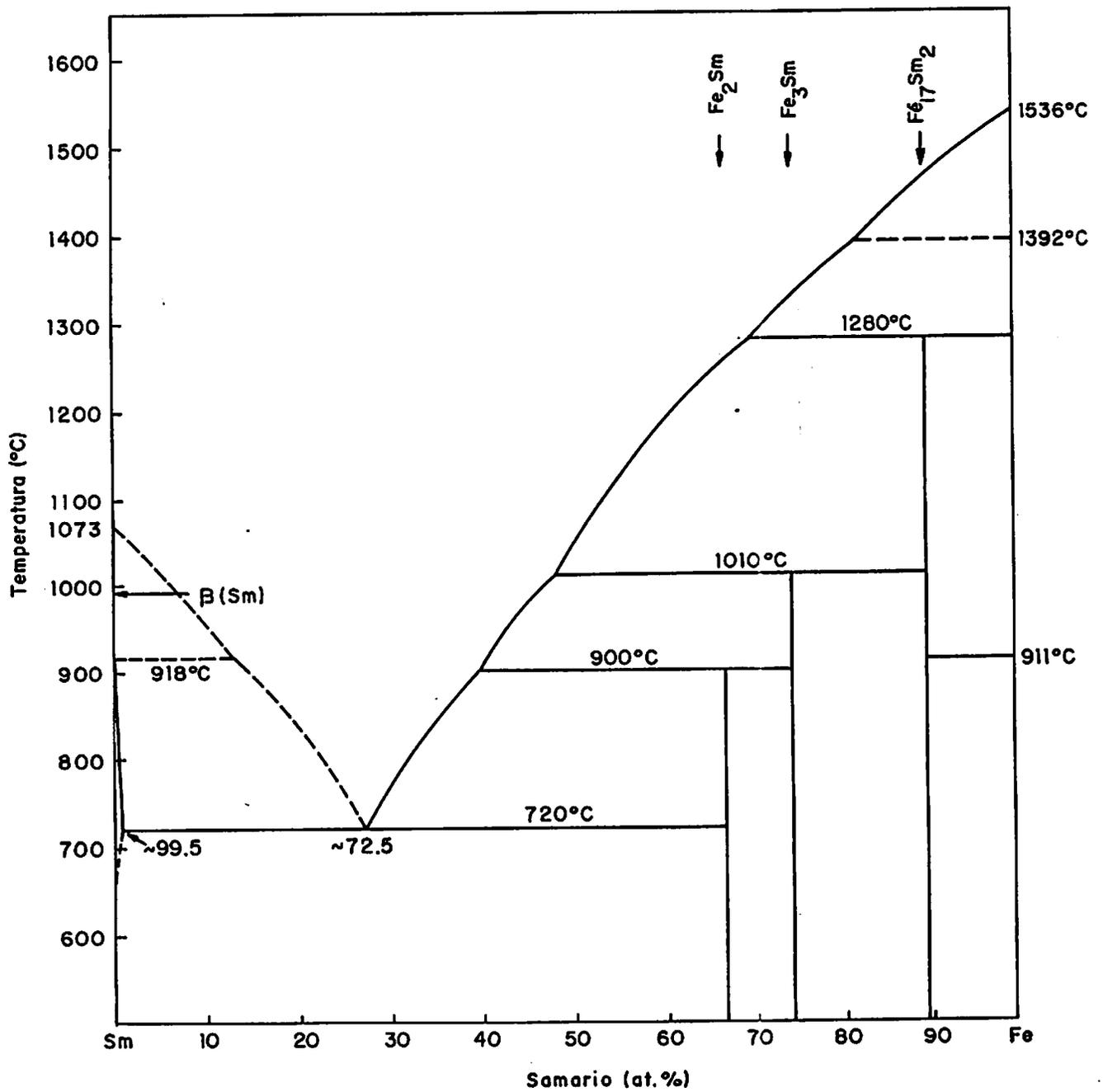


Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Sm – Fe (após Buschow [6]).

2.1.2 Sistema binário *Ce-Fe*

As primeiras investigações no sistema *Ce-Fe* são devidas a Gschneidner and Verkad [7]. Posteriormente Buschow and Wieringin [8], a partir de técnicas de metalografia, difratometria de Raios-x e análises térmicas, reescreveram o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema *Ce-Fe*. Foram observadas duas fases estáveis $CeFe_2$ e Ce_2Fe_{17} . A fase $CeFe_2$ forma-se periteticamente a 932 °C, com estrutura tipo $MgCu_2$, sendo ferromagnética com um $T_C = -43$ C. A fase Ce_2Fe_{17} forma-se periteticamente em 1068 °C, sendo ferromagnética com $T_C = -32$ °C e apresenta-se com dois tipos de estrutura sendo, Th_2Zn_{17} (romboédrica) para a fase α (Ce_2Fe_{17}) e Th_2Ni_{17} (hexagonal) para a fase β (Ce_2Fe_{17}). Para a liga com 89.5% de *Fe* resfriada a partir de 1025 °C observa-se apenas a fase β . Ambos os compostos, Ce_2Fe_{17} e $CeFe_2$, não apresentaram solubilidade sólida considerável. Contudo Gebhart et al. [9] deduzem de suas medidas uma pequena faixa de solubilidade em ambos.

O diagrama de equilíbrio de fases para o sistema *Ce – Fe* é dado na figura 2.4.

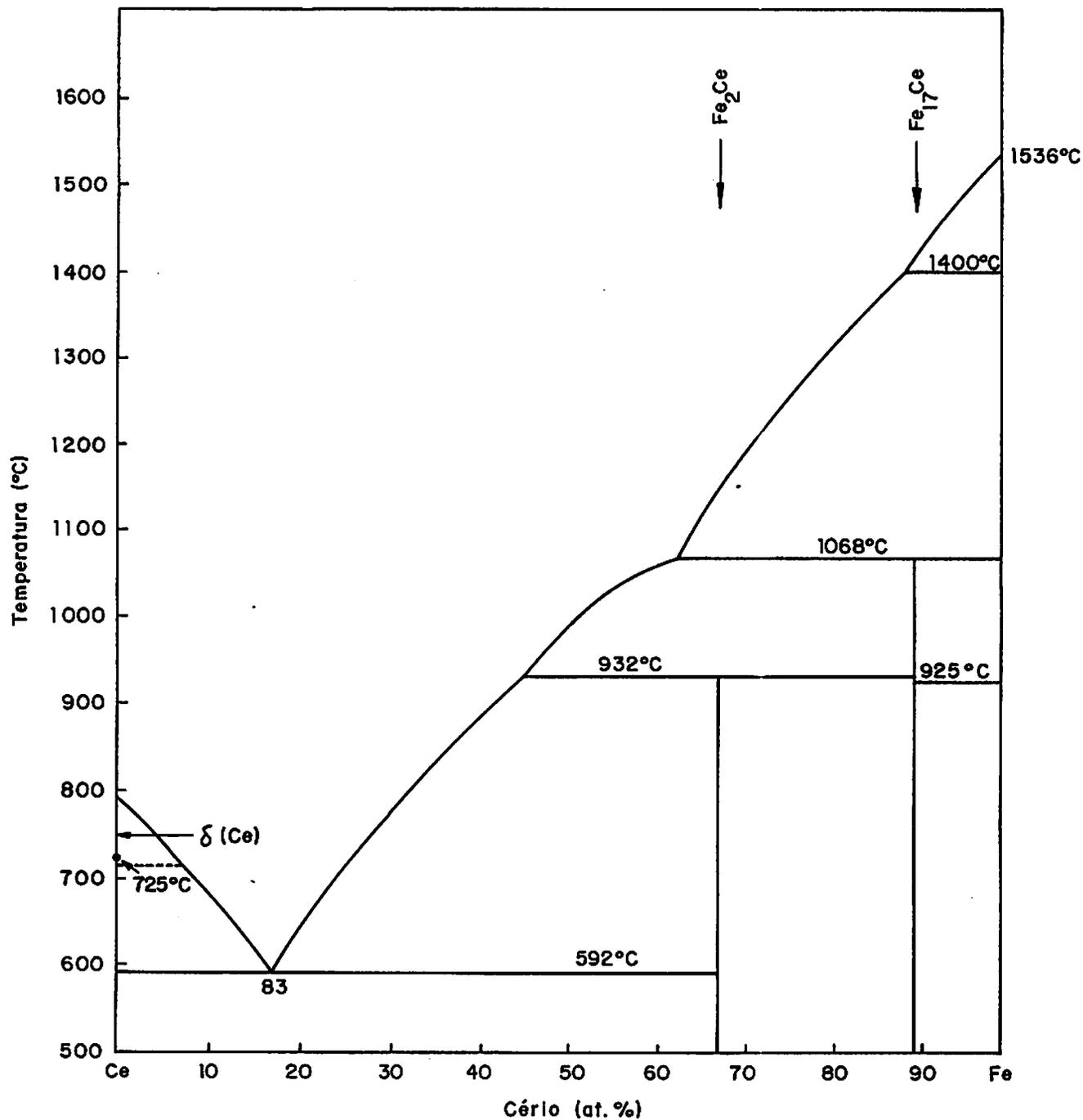


Figura 2.4: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ce – Fe (após Gschneidner and Verkade [7]).

2.1.3 Sistema binário $Nd - Fe$

O primeiro estudo realizado sobre o sistema $Nd-Fe$ é devido a Terekhova et al. [12], que usaram Raios-x, microdureza, medidas de resistividade elétrica e análise térmica. Eles estudaram ligas que variavam até 80% at de Nd . Foram encontradas duas fases estáveis para o sistema $Nd-Fe$. Um dos compostos é o Nd_2Fe_{17} que apresenta estrutura hexagonal tipo Th_2Ni_{17} , formando-se periteticamente a uma temperatura de 1185 °C. Esta fase com Nd_2Fe_{17} foi confirmada posteriormente por Ray e outros autores [17, 18]. A outra fase encontrada por Terekhova et al. no sistema $Nd-Fe$ é a fase $NdFe_2$, sugerida por eles como uma fase de Laves. Mais recentemente o sistema $Nd-Fe$ foi reavaliado por Kubaschewski [3] que manteve o diagrama de equilíbrio de fases obtido por Terekhova, com o composto $NdFe_2$ colocado como sendo uma fase estável. Em trabalho posterior [19, 20, 14] não foi encontrada a fase de Laves na composição $NdFe_2$. Uma verdadeira fase de Laves $NdFe_2$ foi obtida por Cannon et al. [21], porém em condições diferentes de preparação da liga, a 1000 °C sob uma pressão de 2.8 MPa.

O sistema binário $Nd - Fe$ apresenta um eutético em torno de 25% at. de Fe , cuja temperatura de 640 °C. Ocorre uma transformação no Nd de $\alpha - \beta$ em 860 °C. A solubilidade máxima de Fe em $\alpha(Nd)$ é cerca de 4% at, o que é um tanto alta em relação a outros sistemas com Fe e Terra Rara.

O grande interesse pelo sistema ternário $Nd-Fe-B$, fez surgir vários trabalhos a respeito do sistema binário $Nd - Fe$. Esses novos trabalhos apresentam a existência de outras fases no referido sistema. A partir de ligas fabricadas por resfriamento rápido (10^6 K/seg) Stadelmeier et al. [22] observaram uma fase cuja composição é $NdFe_{5+x}$, onde $0 \leq x \leq 3.5$, esta fase apresenta estrutura hexagonal, é magneticamente ordenada com $T_C = 100$ °C, possuindo uma magnetização de saturação $M_S = 0.8$ T. Para ligas cristalizadas a partir de amorfos, foi observado por Croat [23] uma fase ferromagnética com $T_C = 229$ °C. Esta fase é responsável pelo efeito de alta coercividade, apresentada

pelas ligas produzidas em resfriamento rápido. Taylor et al. [24] observaram propriedades magnéticas duras nessas ligas com T_C que variam de - 70 °C a 103 °C. Para ligas amorfas na composição $NdFe_2$, Alpenin et al. [25] observaram $T_C = 32$ °C.

Em trabalho recente [14, 15, 19] foram observadas mais duas novas fases no sistema binário $Nd - Fe$, uma fase metaestável e uma fase estável. A fase metaestável foi observada em ligas ricas em Nd , é uma fase ferromagnética com Temperatura de Curie de 246 °C e é responsável por uma alta coercividade apresentada pela liga [14]. A fase Nd_5Fe_{17} é estável, essa fase foi claramente observada em ligas tratadas a 600 °C por 60 dias [19], formando-se periteticamente a 770 °C, é ferromagnética com uma temperatura de Curie de 231 °C. G.Schneider et al. [19] observaram que a fase estável possui estequiometria Nd_5Fe_{17} , posteriormente J. M. Morcau et al. [20], através de difratometria de Raios-x sugeriram uma estrutura tipo Hexagonal para esta fase.

O diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $Nd - Fe$ é dado na figura 2.5.

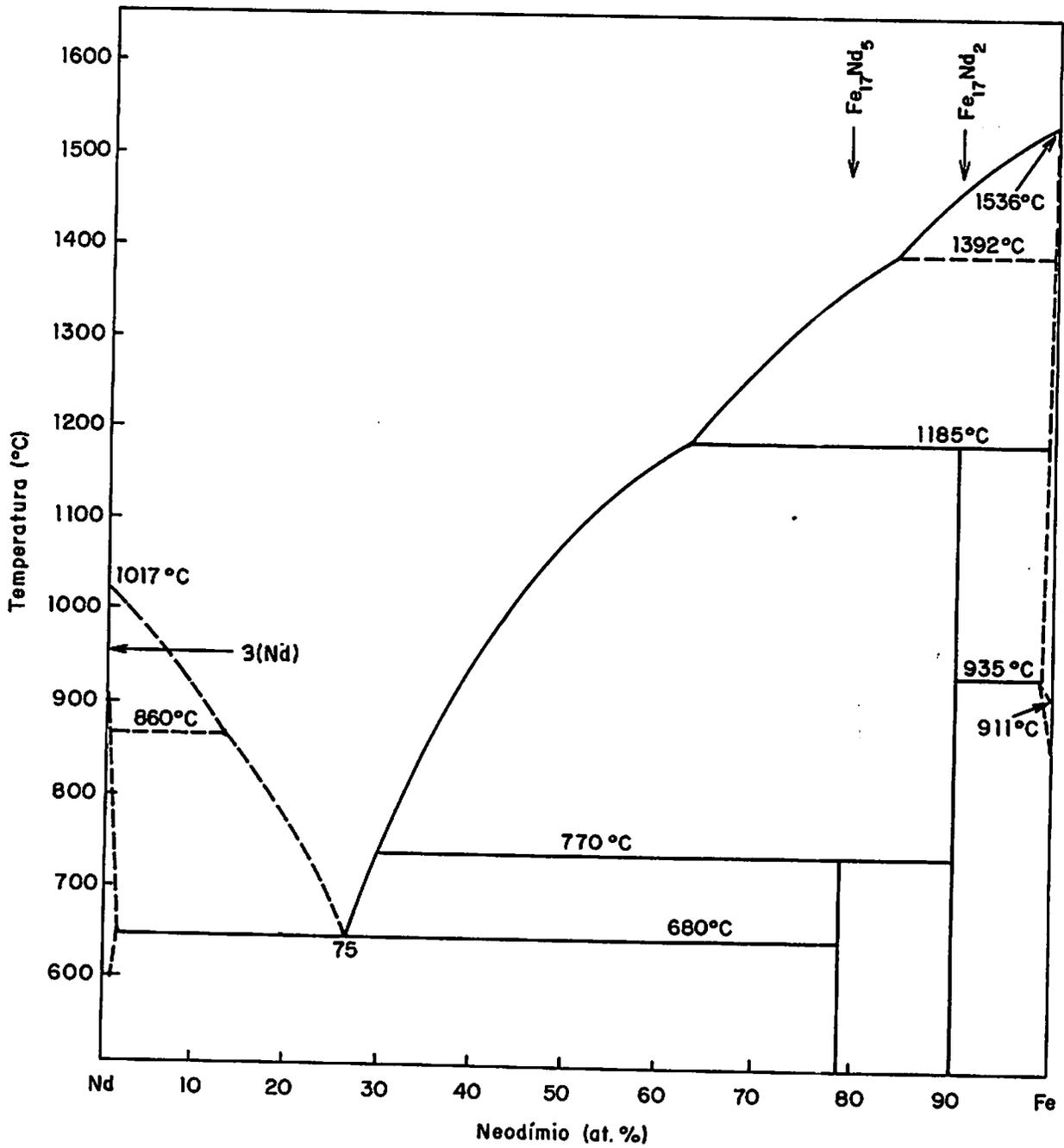


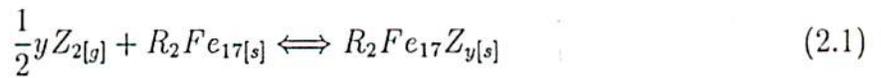
Figura 2.5: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Nd – Fe (após Schneider et. al. [18])

2.2 Reação Nitrogênio - R_2Fe_{17}

Os átomos de Nitrogênio ocupam tipicamente sítios intersticiais octaédricos [45], coordenados por dois átomos de Terra Rara e quatro átomos de Fe . Para sistemas com terra-rara leve a estrutura é romboédrica, tipo Th_2Zn_{17} e o sítio ocupado pelo Nitrogênio é $9e$ [30, 34]. Para sistemas com terra-rara pesada a estrutura é hexagonal, tipo Th_2Ni_{17} . O sítio ocupado pelo Nitrogênio é então $6h$ [45]. Usualmente esses sítios não são totalmente preenchidos, de forma que o nitreto é melhor representado pela fórmula $R_2Fe_{17}N_{3-\delta}$. A grande diferença de eletronegatividade entre R e Nitrogênio contribui para a estabilidade dos nitretos. A nitrogenação dos compostos R_2Fe_{17} é normalmente feita em amostras em pó, sob uma atmosfera de Nitrogênio ou Amônia (NH_3) [32], à temperatura de 400 a 500 °C [65]. A partir de 600 °C há uma decomposição de $R_2Fe_{17}N_{3-\delta}$ em $Fe - \alpha$ e nitreto de Terra Rara.

A solubilidade de gás em metal depende de dois fatores . O gás tende a ocupar os sítios que são energeticamente mais favoráveis, ou seja, sítios nos quais a energia líquida de reação U_0 é negativa. Outro fator é a desordem causada pela ativação térmica no sistema [37, 42]. Para $KT \gg U_0$, ou seja, no limite de alta temperatura, o efeito de desordem domina a interação de ligação entre os átomos, de forma que a probabilidade de ocupar um determinado sítio é igual para qualquer sítio. O Nitrogênio apresenta uma grande solubilidade, mesmo em temperatura razoavelmente alta, para o caso do sistema R_2Fe_{17} . Em 500 °C e um bar de pressão de Nitrogênio, a grande maioria dos sítios Octaédricos é preenchida [29, 31].

Coey et al. [55, 65] estudaram a difusão de Nitrogênio nos compostos R_2Fe_{17} , considerando um modelo com partículas esféricas. Eles consideraram que há uma reação gás-sólido entre o Nitrogênio (N_2) e o composto R_2Fe_{17} na forma



O modelo usado consiste em considerar um sólido com n_s sítios octaédricos em contato com um volume de gás constante V , dividido em $N_0 = V/V_0$ células cúbicas, como esquematizado na figura 2.6.

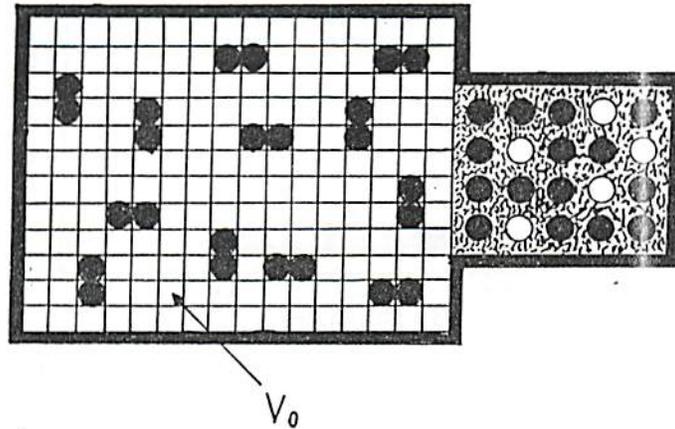


Figura 2.6: Modelo para reação entre Nitrogênio e o composto R_2Fe_{17} , [55, 65].

Nesse modelo $V_0 = 1.33 \text{ \AA}^3$, é o cubo do diâmetro da molécula de Nitrogênio. Eles calcularam a expressão da função de partição para esse sistema, obtendo a equação de estado que nos fornece o número de átomos de Nitrogênio por sítio intersticial.

$$C_0 = (1 + \sqrt{6KT/V_0} e^{U_0/KT})^{-1} \quad (2.2)$$

A partir de experimentos de absorção isotérmica foi possível derivar o valor $U_0 = -57 \pm 5$ KJ/mol, no caso do Sm . Na figura 2.7 mostramos curvas típicas de $C_0(T, P)$ para concentração de Nitrogênio no composto Sm_2Fe_{17} , essas curvas foram calculadas a partir da equação 2.2. mostramos perfis de Nitrogenação obtidos a partir do modelo aqui apresentado, esses perfis dão idéia da quantidade de Nitrogênio absorvida pelo Composto R_2Fe_{17}

em relação ao tamanho de partícula esféricas. A energia U_0 consiste de duas partes: a energia necessária para dissociar as moléculas de gás e expandir a rede, e a energia ganha devido a interação gás-rede. Em uma temperatura típica de nitrogenação

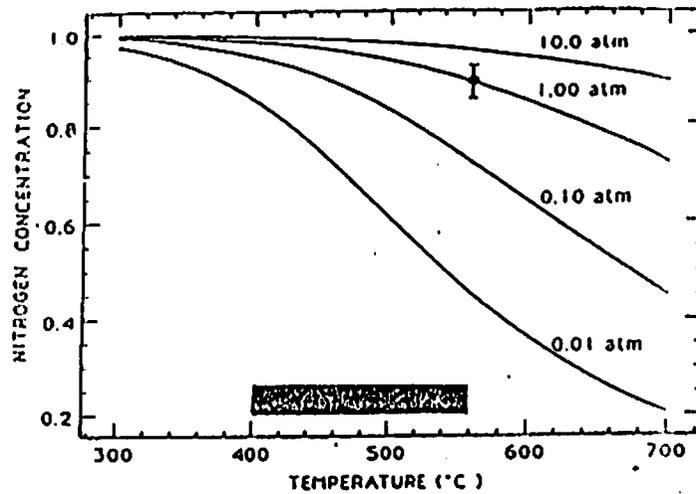


Figura 2.7: Concentração de Nitrogênio em Sm_2Fe_{17} em função da Temperatura e Pressão, [55,65].

400-600 °C, o tempo da reação é determinado pela difusão dos átomos de Nitrogênio intersticiais na rede intermetálica, a fração de massa total absorvida em função do tempo (t), considerando partículas esféricas, é dado por:

$$\frac{M_r}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-D_c n^2 \pi^2 t}{r^2} \right] \quad (2.3)$$

onde r é o raio da partícula e D_c o coeficiente de difusão.

Resultados desse modelo foram aplicados a nitretos de Sm , com temperaturas de nitrogenação na faixa de 500-550 °C por duas horas. A quantidade de átomos de Nitrogênio absorvida por cada sistema está na faixa de 2.1 a 2.8 átomos por célula unitária, esses valores estão em acordo com a teoria [38]. Utilizando medidas de TPA e MEV [65], foi

possível obter estimativas a respeito da absorção do Nitrogênio em função da temperatura, diâmetro das partículas e tempo de nitrogação confirmando os resultados teóricos.

A variação da constante de Difusão D_c com a Temperatura T está mostrada na figura 2.8. Na faixa de temperatura usada, a variação é bem representada pela equação de Arrhenius [38, 55].

$$D = D_0 e^{-E_0/KT} \quad (2.4)$$

Para o caso de Sm_2Fe_{17} , e desconsiderando a forma da partícula, medidas em curto tempo de TPA levam a valores de $E_0 = 133 \pm 10 \text{ KJ/mol}$ e $D_0 \cong 1.02 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{seg}$.

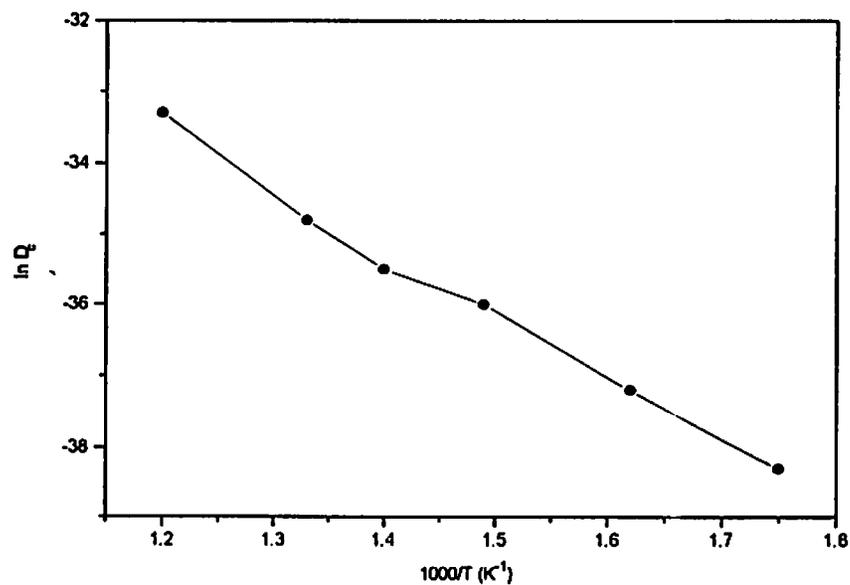


Figura 2.8: Variação da constante de difusão em função da temperatura [38, 55]

Posteriormente Colucci et al. [62], por análise metalográfica, mostraram que

a nitrogação ocorre através de dois mecanismos; ao longo de trajetórias preferenciais, no caso de baixa temperatura, e difusão da periferia para o centro, com o processo a altas temperaturas, e Uchida et al. [66] mostraram que, sob alta pressão (30-40 bar), alta temperatura (600 °C) e com um pré-tratamento da amostra em H_2 a absorção de Nitrogênio pelas ligas pode alcançar até ≈ 6.0 átomos de Nitrogênio por célula unitária. Nesse trabalho eles também observaram que a reação inicial para absorção de Nitrogênio é controlada pela dissociação da molécula de Nitrogênio na superfície da amostra.

2.3 Os Compostos de R_2Fe_{17} e $R_2Fe_{17}N_{3-\delta}$, com $R =$ Terra Rara

Os compostos de R_2Fe_{17} são os mais ricos em Fe dos formados em sistemas $R - Fe$. Eles se formam em toda a série dos lantanídeos, exceto para o La [3]. Formam-se em duas redes cristalográficas diferentes; para Terras Raras leves até o Gd o composto apresenta-se com uma estrutura romboedral tipo Th_2Zn_{17} , e para Terras Raras pesadas até Lu apresentam-se na estrutura hexagonal tipo Th_2Ni_{17} . Para o caso de $R = Gd, Tb$ e Dy as duas estruturas podem estar presentes. No caso do composto Y_2Fe_{17} temos uma estrutura romboédrica

Estudos de propriedades magnéticas revelaram a Temperatura de Curie (T_C) notadamente baixa para os compostos R_2Fe_{17} , encontrando-se de -32 °C para o Ce a 207 °C para o Gd , que são bastante baixas em relação a compostos 2:17 de R com Co , que apresentam T_c da ordem de 1000 °C.

O ordenamento magnético apresenta-se em duas formas, ferromagnética para Terras Raras leves e ferrimagnética para Terras Raras pesadas, e os efeitos são predominantemente devidos aos acoplamentos de Troca (Interação de Exchange) $Fe - Fe$, que tendem a alinhar os spins de R e Fe antiparalelamente em compostos com terras raras

pesadas e paralelamente em compostos com terra rara leve [43]. Para compostos com $R = Ce, Tm, Yb$ e Lu a estrutura é do tipo helimagnética.

As propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos R_2Fe_{17} são muito sensíveis à composição. Ao substituímos os átomos de Fe por outros metais de transição tais como Al, Si, Ni e Co observa-se um aumento na Temperatura de Curie em relação ao composto original, mesmo que os átomos que entram na substituição apresentem momento magnético líquido ou não.

Uma forte mudança nas propriedades magnéticas é observada também quando introduz-se átomos de Hidrogênio (H_2) e carbono (C_2) intersticialmente nos compostos. Recentemente Coey and Sun [29], introduziram átomos de Nitrogênio intersticialmente nos compostos R_2Fe_{17} com $R = Y$ e Sm . Posteriormente foram publicados uma série de trabalhos varrendo R com todos os Lantanídeos [32, 34, 60].

Todos esses trabalhos mostram que o Nitrogênio ao entrar na rede provoca uma expansão da mesma, o que resulta num aumento de 6-7% no volume da célula unitária. Em particular para o Ce , é observada uma expansão maior que a registrada para o composto com outras terras raras. A estrutura do composto de origem (2:17) permanece inalterada, isto é, romboedral para compostos com R leve e hexagonal para compostos com R pesadas.

Um dos pontos mais notáveis em relação a compostos nitretados é o fato de que as temperaturas de Curie dos nitretos sofrem um aumento da ordem de 350 °C em relação ao composto sem Nitrogênio.

O maior aumento na Temperatura de Curie foi registrado para compostos com Gd , na forma de $Gd_2Fe_{17}N_{2.4}$, que teve um aumento de 125% em relação à temperatura de Curie do composto Gd_2Fe_{17} .

Resultados da literatura para a temperatura de Curie (T_C), dos compostos R_2Fe_{17} e seus nitretos com, $R = Ce$ a Y , são mostrados na figura 2.9.

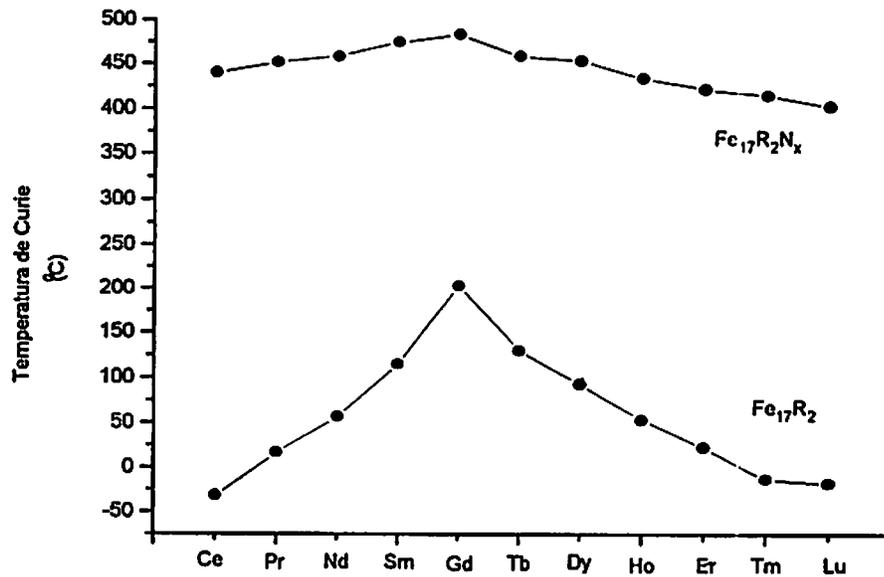


Figura 2.9: T_C dos compostos R_2Fe_{17} e seus nitretos [32].

Esse acréscimo na temperatura de Curie para os nitretos está intimamente ligada ao fato de que, ao expandir a rede quando o Nitrogênio entra intersticialmente, as distâncias interatômicas entre os átomos de Fe aumentam, fazendo com que haja um forte acréscimo na interação de Exchange $Fe - Fe$, levando então a um forte acréscimo na temperatura de Curie. Porém para o acoplamento $R - Fe$ há um ligeiro decréscimo [34].

A análise do comportamento da temperatura de Curie para compostos com terras raras pesadas está baseada no modelo de campo molecular; tomam-se as T_C em função de T_{Fe} , pela seguinte equação [29, 32]:

$$T_c = 1/2[T_{Fe} + (T_{Fe}^2 + 4T_{RFe})^{1/2}] \quad (2.5)$$

onde

$$T_{Fe} = n_{Fe-Fe} N_{Fe} [4S^*(S^* + 1)\mu_B^2/3K], \quad (2.6)$$

$$T_{RFe} = n_{R-Fe} |\gamma| (N_R N_{Fe})^{1/2} \times 2g[S^*(S^* + 1)J(J + 1)]^{1/2} \mu_B^2/3K \quad (2.7)$$

Com N_{Fe} e N_R sendo o número de átomos de *Ferro* e *Terra Rara* por unidade de volume, respectivamente, γ é $2(g - 1)/g$, onde g é o Fator de Landé, J é o Momento angular da R , n_{R-Fe} e n_{Fe-Fe} são coeficientes de campo molecular. O spin efetivo S^* , é definido do momento médio de Fe a 0 K, que é igual a $2S^*\mu_B$, implicando em $n_{R-Fe} = 225\mu_B$ e $n_{Fe-Fe} = 181\mu_B$ para compostos R_2Fe_{17} e $n_{R-Fe} = 208\mu_B$ e $n_{Fe-Fe} = 515\mu_B$ para os nitretos. A interação $Fe-Fe$ é quase triplicada enquanto a interação $R-Fe$ é ligeiramente diminuída. Para R leves ambas interações são bem maiores. Para o caso do composto com Sm estima-se $n_{Sm-Fe} = 347\mu_B$ e $n_{Fe-Fe} = 515\mu_B$ no nitreto.

Em trabalhos recentes [56, 66], mostrou-se que o crescimento da temperatura de Curie com Nitrogênio intersticial, para o Nitreto de Sm ($Sm_2Fe_{17}N_\delta$) tem melhor resultado para $\delta \approx 2.8$. Este decaimento pode estar ligado ao fato do N_2 estar ocupando um sítio adicional.

O Nitrogênio intersticial nestes compostos 2:17 melhora sensivelmente a magnetização de saturação (M_S), em relação ao composto de origem. Valores de Magnetização de Saturação medidos à Temperatura ambiente são listados na tabela 2.2 [29, 32, 34]. De valores de Magnetização para os compostos com Y , Ce e Lu deduz-se que a contribuição da subrede do Fe nos nitretos é de $33\mu_B$.

Table 2.2: *Magnetização (M_S) dos compostos $R_2Fe_{17}N_8$ [29, 32, 34].*

R	δ	$M_S(\text{emu/g})$
<i>Ce</i>	2.8	160
<i>Pr</i>	2.5	167
<i>Nd</i>	2.3	178
<i>Sm</i>	2.8	139
<i>Gd</i>	2.4	115
<i>Tb</i>	2.3	96
<i>Dy</i>	2.8	115
<i>Ho</i>	2.9	115
<i>Er</i>	2.7	134
<i>Tm</i>	2.6	137
<i>Lu</i>	2.7	147
<i>Y</i>	2.6	164

Os valores de *Magnetização de Saturação* listados na tabela 2.2 sugerem uma ordem do tipo ferromagnética para Nitretos com Terra Rara leve. Para os nitretos com Terra Rara pesadas o ordenamento é do tipo ferrimagnético.

Experimento de Espectroscopia Mössbauer realizadas em composto R_2Fe_{17} e seus nitretos mostram que há um crescimento no campo hiperfino (B_{hf}) do Fe de 31T para os compostos R_2Fe_{17} , a um campo hiperfino de 35T para os seus nitretos. Resultados de Espectroscopia Mössbauer mostram também que os nitretos com *Magnetização* na direção do eixo C apresentam campos hiperfinos cerca de 1T maior que os nitretos com *Magnetização* no plano C. Isto sugere um crescimento no momento atômico do Fe no nitreto que apresenta *Magnetização* no eixo C.

Na figura 2.10 [44], apresentamos a estrutura magnética em função da Temperatura, para a série $R_2Fe_{17}N_6$ comparada com as séries $R_2Fe_{14}B$ e $R(Fe_{11}Ti)$.

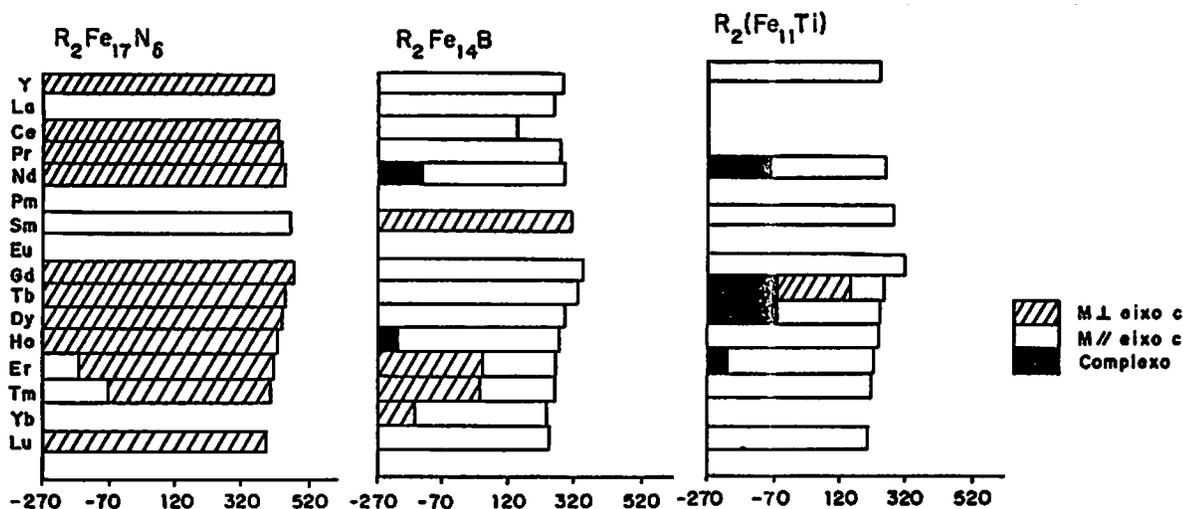


Figura 2.10: Magnetismo versus Temperatura das séries $R_2Fe_{17}N_6$, $R_2Fe_{14}B$ e $R(Fe_{11}Ti)$ [44].

Com exceção do nitreto com Sm ($Sm_2Fe_{17}N_6$), que apresenta à temperatura ambiente, anisotropia uniaxial, todos os outros nitretos de Terra Rara apresentam anisotropia basal à Temperatura ambiente. Isso torna o $Sm_2Fe_{17}N_6$ o único da série promissor para aplicação em magneto permanente.

Na tabela 2.3 [29], resumimos as propriedades magnéticas e estruturais dos compostos R_2Fe_{17} e seus nitretos.

Dos dados da tabela 2.3, dos sistemas $R_2Fe_{17}N_6$, o único que se apresenta mais promissor para aplicação em magneto permanente é o $Sm_2Fe_{17}N_6$, pois é o que apresenta anisotropia uniaxial. O composto original Sm_2Fe_{17} apresenta anisotropia basal, como o resto da série. A mudança para uma anisotropia uniaxial do nitreto de Sm , $Sm_2Fe_{17}N_6$, é devida ao fato de que os átomos de Nitrogênio ocupam o sítio 9e, ficando então próximo

Tabela 2.3: *Propriedades Estruturais e Magnéticas dos compostos R_2Fe_{17} e seus nitretos [29].*

R_2Fe_{17} e $R_2Fe_{17}N_x$	Estrutura	C (Å)	V (Å)	T_C (°C)	Magnetização σ_S (emu/g)	Tipo de Anisotropia
Ce_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	12.416	775.0	-32	0	Planar
$Ce_2Fe_{17}N_{2.8}$	Th_2Zn_{17}	12.673	838.9	440	160	Planar
Pr_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	12.463	795.5	17	82	Planar
$Pr_2Fe_{17}N_{2.5}$	Th_2Zn_{17}	12.416	848.4	455	167	Planar
Nd_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	12.458	793.6	57	77	Planar
$Nd_2Fe_{17}N_{2.3}$	Th_2Zn_{17}	12.663	845.5	459	178	Planar
Sm_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	12.442	788.1	112	100	Planar
$Sm_2Fe_{17}N_{2.8}$	Th_2Zn_{17}	12.666	838.2	462	139	Uniaxial
Gd_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	12.424	784.1	207	46	Planar
$Gd_2Fe_{17}N_{2.4}$	Th_2Zn_{17}	12.652	831.8	485	115	Planar
Tb_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	12.410	517.5	131	51	Planar
$Tb_2Fe_{17}N_{2.3}$	Th_2Zn_{17}	12.66	827.0	460	96	Planar
Dy_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	8.312	516.0	94	50	Planar
$Dy_2Fe_{17}N_{2.8}$	Th_2Zn_{17}	12.666	824.5	452	115	Planar
Ho_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	8.277	513.0	54	49	Planar
$Ho_2Fe_{17}N_{2.9}$	Th_2Ni_{17}	8.450	544.0	436	115	Planar
Er_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	8.42	510.3	23	32	Planar
$Er_2Fe_{17}N_{2.7}$	Th_2Ni_{17}	8.46	543.0	424	134	Planar
Tm_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	8.282	507.7	-13	0	Planar
$Tm_2Fe_{17}N_{2.6}$	Th_2Ni_{17}	8.573	541.1	417	137	Planar
Lu_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	8.263	506.0	-18	0	Planar
$Lu_2Fe_{17}N_{2.7}$	Th_2Ni_{17}	8.475	539.1	405	147	Planar
Y_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	8.448	507.2	52	92	Planar
$Y_2Fe_{17}N_{2.6}$	Th_2Ni_{17}	8.653	547.2	421	164	Planar

aos íons de *Sm*. Esta ocupação faz com que os átomos de Nitrogênio atuem no ambiente de campo cristalino do *Sm*, produzindo a mudança de anisotropia basal para uniaxial.

A reorientação de spin nestes compostos é explicada usando um modelo de campo molecular, como segue: O sinal da constante de anisotropia da sub-rede de *R* (K_{1R}), é dado em função do Coeficiente de Stevens de segunda ordem α_j e do parâmetro de campo cristalino de segunda ordem A_{20} na forma

$$K_{1R} = -\frac{3}{2}\alpha_j \langle r_2 \rangle A_{20} \langle O_{20} \rangle \quad (2.8)$$

onde O_{20} é o operador de Stevens.

Como já sabemos, para termos uma anisotropia uniaxial é preciso que $K_1 > 0$ [4]. Isto não é observado para o composto Sm_2Fe_{17} , pois neste caso temos que o *Sm* apresenta α_j e A_{20} positivos. O Nitrogênio, ao entrar na rede do composto ocupando o sítio 9e, fica então próximo aos íons do *Sm*, mudando seu campo cristalino, resultando em um A_{20} negativo e grande, levando dessa forma a sub-rede do *Sm* a apresentar uma anisotropia uniaxial no nitreto, que sobrepõe-se à anisotropia planar da sub-rede do *Fe* ($K_{1Fe} = -1.3MJ/m^2$).

A anisotropia também é função do conteúdo de Nitrogênio intersticial, essa variação para o caso do Nitreto de $Sm Sm_2Fe_{17}N_\delta$ com $\delta = 0.0$ a 6.0 , é dada na tabela 2.4 [56].

Table 2.4: *Variação da Anisotropia do $Sm_2Fe_{17}N_\delta$ com o conteúdo de Nitrogênio [56].*

Conteúdo de N_2	Tipo de Anisotropia	Campo de Anisotropia (KOe)
0	Planar	27
0.4	Cônica	59
1.56	Uniaxial	144
2.56	Uniaxial	196
2.94	Uniaxial	210
4.0	Planar	192
4.99	Planar	163
5.9	Planar	150

Não só a anisotropia e temperatura de Curie T_C , são funções do conteúdo de Nitrogênio na rede, observa-se também uma forte mudança em direção a menores valores de magnetização de saturação quando a quantidade de Nitrogênio intersticial excede 2.9 átomos por célula unitária [56].

Em resumo, levando-se em conta a variação da Temperatura de Curie, Magnetização de saturação e anisotropia magnetocristalina com o conteúdo de Nitrogênio, a melhor composição para o nitreto de *Sm* apresentada na literatura está restrita a $\delta = 2.9$, pois apresenta as melhores propriedades para aplicação em magneto permanente. Na tabela 2.5 mostramos as propriedades magnéticas do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.9}$

Table 2.5: *Propriedades magnéticas do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.9}$.*

Temperatura de Curie (T_C)	472 °C
Campo de Anisotropia (H_A)	12 T
Magnetização de saturação (M_S)	139.9 emu/g
Cte. de Anisotropia (K)	8.4 MJ/(m) ³
Campo Coercivo (H_C)	8 KOe

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Preparação das Amostras

3.1.1 O sistema de Fusão

O sistema de fusão por nós usado consta de um forno a arco de eletrodo não consumível, possuindo uma ponta de tungstênio, acoplada a um condutor refrigerado interiormente com água e conectado ao terminal negativo de uma fonte de corrente contínua. O terminal positivo da fonte é conectado em um suporte de cobre refrigerado também com água onde está moldado um cadinho para dar forma às amostras e evitar que o produto esorra ao ser fundido. Todo esse conjunto é isolado da atmosfera por meio de uma campânula de pirex fechada por dois flanges de alumínio, e fixados por parafusos.

Para a fusão das amostras faz-se vácuo no sistema e algumas purgas com Ar, três no nosso caso, para retirar impurezas gasosas do interior da campânula. Após essa "lavagem", enche-se o sistema com Ar ultrapuro. Por meio de uma chave variável escolhe-se a corrente necessária para fundir o material. Ao ligar a corrente, encostamos os eletrodos suavemente criando-se assim um plasma de Ar, que pode chegar a temperaturas de até 3×10^4 °C.

O sistema do forno está esquematizado na figura 3.1.

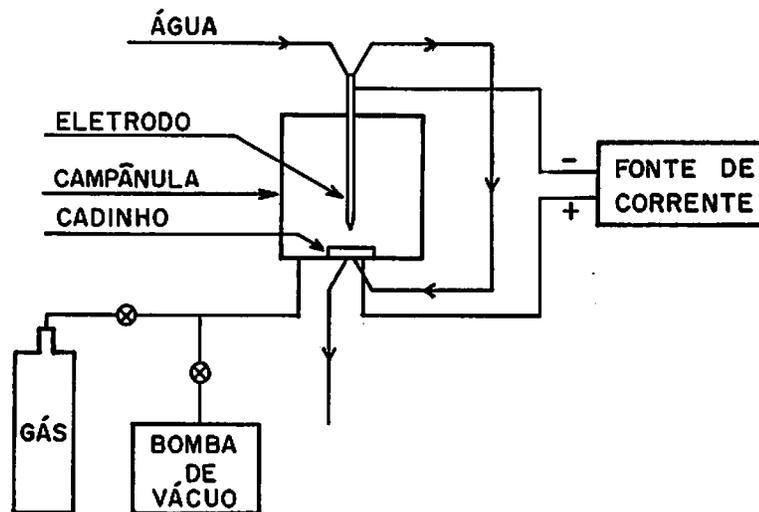


Figura 3.1: Diagrama esquemático do forno a arco.

3.1.2 Fusão das Amostras

O material utilizado na preparação das amostras foram: lâminas de Fe 99,99 e Sm 99,5 fornecidos pela Aldrich Chemical Company, e um Mischmetal (MM) cuja composição é dada na tabela 3.1, originário da Metalúrgica Fluminense. As ligas foram preparadas na estequiometria $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$, com x variando de 0.0 a 0.6 (ver tabela 3.2).

O material foi então pesado para ligas de 3 g em balança com três casas decimais, pesava-se cada material separadamente. No caso do Sm aumentávamos a massa em cerca de 8% da massa da liga, isso para compensar as perdas de Sm no processo de fusão. O material era levado ao forno e fundido sob uma corrente de 150 A e 1 atm de Ar. Cada amostra era fundida duas vezes de cada lado, completando quatro fusões, para garantir a homogeneidade da liga. Devido a alta pressão de vapor de Sm , tínhamos problemas de perdas do mesmo, e embora levando em consideração o excesso colocado no início, a cada duas fusões a liga era retirada e pesada e, caso fosse necessário, acrescentava-se Sm .

Table 3.1: *Composição do Mischmetal*

Elemento	% em peso
Ce	56
La	18
Nd	13
Pr	05
Y	02
Fe	02
O.T.	04

Table 3.2: Valores da substituição do *Sm* nas ligas $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$

Amostra	Valor de X
1	0.0
2	0.2
3	0.3
4	0.4
5	0.5
6	0.6

3.1.3 Tratamento Térmico

As ligas na condição de como fundidas, apresentaram uma microestrutura dendrítica. Daí se torna necessário um tratamento térmico para homogeneização. Para esse tratamento térmico as ligas eram envolvidas em folhas de Tântalo e encapsuladas em tubos de quartzo sob 0.5 atm de Argônio, junto com um pedaço de *Sm* puro. A folha de tântalo é necessária para evitar uma reação da liga com o tubo. O *Sm* puro, é necessário para evitar maiores perdas do mesmo nas ligas, durante o tratamento térmico.

O tratamento térmico foi realizado em forno resistivo a temperatura de 1200 °C , por 168 horas (1 semana). Esta temperatura foi escolhida levando-se em conta a temperatura de formação peritética térmico os tubos com as amostras eram retirados do forno, que ainda estava a 1200 °C , e então quebrados dentro de um recipiente com água gelada, a este procedimento dar-se o nome de "quench", este procedimento faz com que se mantenha a fase 2:17 formada à Temperatura de 1200 °C.

3.1.4 Preparação das Amostras para Nitrogenação

Após o tratamento térmico, parte da amostras era moída em um moinho planetário, por aproximadamente 20 minutos, em intervalos consecutivos de 5 minutos, para evitar deformação na rede devido à moagem, junto com a amostra era colocado álcool Isopropílico para evitar oxidação do pó durante a moagem. O pó resultante da moagem era então peneirado e levado para nitrogenação.

Para o processo de nitrogenação foi utilizado um sistema de absorção tipo Sieverts, que está esquematizado na figura 3.2. Com este aparato consegue-se controlar a quantidade de gás absorvida. Esse sistema consiste de um reator, onde é colocada a amostra pulverizada mecanicamente. Em contato com a amostra coloca-se um termopar de Cromel-Alumel. Aproximadamente 2/3 do reator é colocado dentro de um forno resistivo, controlado por um varivolt. A parte superior do reator é envolvida por um anel onde

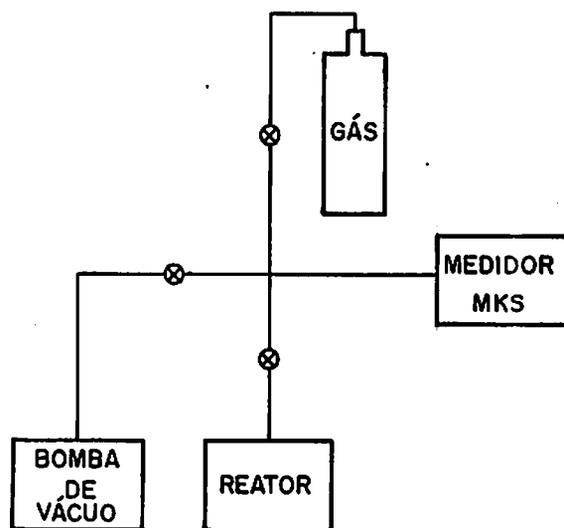


Figura 3.2: Diagrama esquemático do equipamento de Sieverts.

circula água refrigerada, para manter esta parte à temperatura ambiente. A reação que ocorre no interior do reator entre o gás e a amostra tem sua velocidade controlada, por meio do fluxo de gás que entra no reator. Esta velocidade de reação tem de ser limitada para garantir um comportamento isotérmico durante todo o processo. O volume utilizado para cálculo do número de moles absorvidos consiste de várias ramificações de tubo de inox, com diâmetro interno de 4,0 mm. A leitura da quantidade de gás, em cada processo de absorção é feita por meio de um medidor capacitivo Baratron da MKS, modelo 170M, que permite a leitura de centésimos de torr.

O processo de medidas de nitrogação é feito da seguinte forma: A amostra é peneirada de forma a só termos partículas que não excedam $70 \mu\text{m}$. Aproximadamente 2 gramas são colocados no reator, e é feito vácuo no sistema. Com o reator encontrando-se à temperatura de absorção escolhida, faz-se novamente vácuo em todo o sistema e após isso fecha-se a válvula 1 e coloca-se no restante do sistema o volume de gás escolhido para que haja a absorção de determinado número de moles (mais detalhes ver Apêndice A). O volume de gás a ser absorvido está à temperatura ambiente, 25°C , e o reator à temperatura escolhida para absorção. Como essas temperaturas são bastante diferentes,

pois a absorção se dá sempre a temperaturas maiores que 300 °C, há um fator de correção para absorção que é determinado experimentalmente (detalhes são dados no Apêndice A). Por último abre-se a válvula que dá acesso ao reator para que o gás se expanda para o interior do reator, monitorando-se por meio de um medidor MKS a pressão. Durante a absorção esta válvula tem de ser aberta lentamente para garantir um processo isotérmico e não provocar grande variação na temperatura da amostra.

A tabela 3.3, com os nitretos preparados e o tempo de nitrogenação:

Table 3.3: *Tempo de Nitrogenação.*

Amostra	Tempo de Nitrogenacao (Horas)
$Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$	6
$(Sm_{0.8}M_{0.2})_2Fe_{17}N_{2.1}$	6
$(Sm_{0.7}M_{0.3})_2Fe_{17}N_{2.7}$	6
$(Sm_{0.6}M_{0.4})_2Fe_{17}N_{2.5}$	6
$(Sm_{0.5}M_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$	6

3.2 Métodos de Análise

3.2.1 Análise Termomagnética AC (ATM)

Este tipo de análise permite determinar a Temperatura na qual ocorre uma transformação de fase magnética no material. Isto é feito através da medida de permeabilidade em baixo campo ac, como função da temperatura. Esta medida é feita gerando-se um

pequeno campo magnético ac em uma bobina primária e medindo-se a força eletromotriz induzida na bobina secundária, que está com o núcleo preenchido pela amostra. A bobina secundária é construída de tal forma que forneça duas tensões de sinais contrários. Tal efeito é conseguido enrolando-se duas bobinas (bobinas secundárias) em série mas em sentido contrário. Dessa forma qualquer alteração que houver no campo é, única e exclusivamente, devido a amostra ferromagnética que está no interior da bobina. Este arranjo é análogo ao estudo do núcleo de um transformador (amostra) em função da temperatura. Esta técnica é também conhecida como medida de susceptibilidade (ou permeabilidade) ac em baixo campo.

Para melhor entender esta técnica, considere o transformador esquematizado na figura 3.3. A relação entre indutância (L), corrente (I) e voltagem (V) em um transformador com bobinas 1 e 2 é dado por:

$$V_1 = L_1 \frac{dI_1}{dt} \quad (3.1)$$

$$V_2 = L_2 \frac{dI_2}{dt}; \quad (3.2)$$

Uma corrente fluindo na primeira bobina cria em torno dessa um fluxo de campo magnético que, por sua vez, vai atuar sobre a segunda bobina. O fluxo magnético variando com o tempo através da segunda bobina produzirá uma voltagem induzida entre os seus terminais. Essa voltagem é proporcional à taxa de variação da corrente que flui no primeiro enrolamento, ou seja:

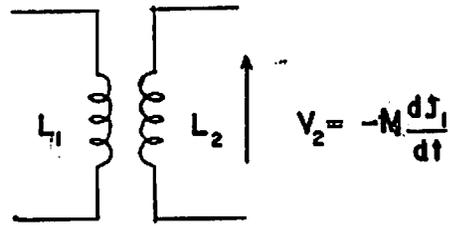


Figura 3.3: Esquema de um transformador.

$$V_2 = -M \frac{dI_1}{dt}; \quad (3.3)$$

Onde M é a indutância mútua do sistema, e é dada pela expressão:

$$M = K \sqrt{(L_1 \cdot L_2)} \quad (3.4)$$

Com K sendo o fator de acoplamento, que é menor ou igual a 1, este fator está ligado à geometria do sistema. Considere agora que a bobina secundária possui N voltas por unidade de comprimento, comprimento l e área A , preenchida com um núcleo magnético de permeabilidade μ , como mostrado na figura 3.4.

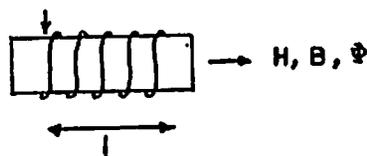


Figura 3.4: Bobina preenchida com material magnético.

Sua auto indutância pode ser definida como segue: o fluxo magnético no interior da bobina será,

$$\phi = B.A \quad (3.5)$$

como $B = \mu H = \mu.N.I$

$$\phi = \mu A.N.I$$

Onde

$\mu H =$ indução magnética

$N.I = H =$ campo magnético aplicado.

A voltagem induzida na bobina da figura 3.4 é dada por;

$$V = -n.d\phi/dt \quad (3.6)$$

logo:

$$V = -\mu l.A.N^2.dI/dt \quad (3.7)$$

temos ainda que a voltagem é uma função linear da derivada temporal da corrente, na forma:

$$V = -L.dI/dt \quad (3.8)$$

logo

$$L = \mu \cdot l \cdot A \cdot N^2 \quad (3.9)$$

este mesmo resultado pode ser aplicado para as duas bobinas que constituem o transformador portanto, das equações (3.3),(3.4),(3.8) e (3.9), podemos deduzir que a voltagem induzida na bobina secundária é proporcional à permeabilidade μ do material que compõe o núcleo do nosso transformador. Assim, se produzirmos um pequeno campo (H) ac na bobina primária e medirmos a voltagem induzida na bobina secundária (V_2) enquanto seu núcleo é aquecido, a permeabilidade relativa do material pode ser registrada como função da temperatura.

A permeabilidade de um material pode ser definida como;

$$\mu = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \frac{\Delta B}{\Delta H} \quad (3.10)$$

Para pequenos campos aplicados , este valor é praticamente constante e é chamado permeabilidade inicial. Neste caso, o comportamento de um material ferromagnético é semelhante ao de um material paramagnético, no sentido de que a magnetização é reversível.

Para um material ferromagnético, a Temperatura de Curie é definida empiricamente como a temperatura na qual uma fase ferromagnética passa a ser paramagnética. Esta mudança na ordem magnética influencia a Magnetização, de forma que a curva de Magnetização versus Temperatura ao passar pela Temperatura de Curie sofre uma inflexão. Como a Permeabilidade (μ) é proporcional a Magnetização, para campos baixos, os pontos de inflexão da curva de $\mu \times T$ e $M \times T$ são os mesmos, logo a medida feita no equipamento de Análise Termomagnética (ATM) nos dá a Temperatura de Curie (T_c) do material estudado.

O diagrama de blocos do equipamento por nós usado é dado na figura 3.5.

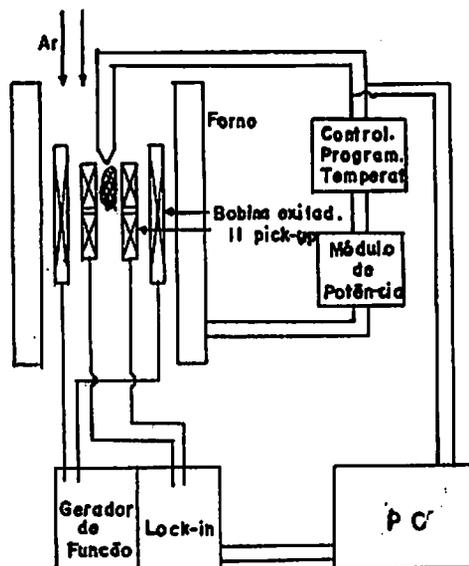


Figura 3.5: Diagrama esquemático do equipamento de Análise Termomagnética.

As principais partes do sistema são:

a) Porta-Amostra:

O porta-amostras é constituído por duas bobinas concêntricas, montadas sobre uma peça de cerâmica. A bobina primária, que corresponde à bobina externa, contém 90 voltas, as bobinas secundárias são enroladas em série mas em sentidos contrários. A amostra é colocada de maneira que preencha só uma das bobinas secundárias. Isso é conseguido por meio de um cadinho onde a bobina secundária é enrolada. Este cadinho é vazado até o meio. Desta forma o sinal induzido é somente devido a amostra, pois o sinal devido as bobinas é anulado, como explicado anteriormente. As ligações das bobinas são feitas por meio de um flange de latão porém sem contato elétrico com a mesma.

b) Câmara de Aquecimento:

A câmara de aquecimento é um tubo de quartzo que é envolvido por um resistor elétrico feito de kantal. Nas extremidades do tubo foram colados flanges, que possuem

entrada e saída de água para refrigeração. O resistor de kantal é ligado a um varivolt que fornece potência constante, e o isolamento térmico é feito com manta de alumina. Após colocada a amostra no interior da câmara, ela é vedada para ficar circulando Argônio (Ar) na mesma.

c) Amplificador Lock-in:

Amplificador Lock-in marca EG&G, modelo 5210, como gerador de campo usamos um gerador de função que alimentava a bobina primária. A voltagem induzida na amostra é captada pelas bobinas secundárias e o sinal é levado ao Lock-in, onde é amplificado e sincronizado com o sinal de entrada e retificado, e daí levado ao microcomputador.

d) Microcomputador XT:

Microcomputador XT - turbinado, equipado com placa A/D para aquisição de dados com 16 entradas. O programa de aquisição de dados foi feito em linguagem GW-Basic, a listagem do programa é dada no apêndice C .

Todas as medidas de ATM foram feitas com a amostra em pó, para garantir um bom contato da amostra com o termopar, e a temperatura ser a mais precisa possível.

3.2.2 Metalografia Ótica

Para exame metalográfico as ligas, após tratadas, eram cortadas em disco de diamante e uma das partes era embutida em resina acrílica a frio. Após embutimento a amostra passou por uma sequência de lixas: 220, 360, 400, 600, 800, 1200, e subseqüentemente polidas com pasta de diamante na seguinte sequência: 15, 8, 5, 3 e 0.5. Após esse preparo as amostras foram atacadas em uma solução de álcool etílico e HNO_3 - 2% (Nital 2%) por 10 segundos. Para esta técnica foi utilizado um microscópio ótico da marca Union.

Os recursos da metalografia ótica a tornam uma técnica bastante poderosa para o

trabalho realizado. A vantagem da técnica reside no fato de ser uma maneira rápida de se ter bastante informação a respeito do material formado logo após a fusão, bem como logo após o tratamento térmico das ligas. A partir desta técnica foi possível obter informações sobre microestrutura das ligas, tais como formação de fases, tamanho de grão, quantidade relativa de fases, processo de difusão após tratamento térmico, etc.

3.2.3 Difratomia de Raios-x

Para a Difratomia de raios-x foi usado um aparelho da marca Philips do tipo PW1710 (pertencente a UNICAMP), com radiação $\text{Cu-K}\alpha$. As amostras eram pulverizadas e depositadas sobre uma lâmina de vidro embebida em graxa de vácuo. O tratamento dos difratogramas foi feito por meio do software APD, que acompanha o difratômetro.

3.2.4 Espectroscopia Mössbauer e Medidas de Magnetização

Os espectros Mössbauer foram obtidos com um espectrômetro Mössbauer convencional, de aceleração contante. Este equipamento possui uma fonte de Co^{57} em uma matriz de Ródio, operando atualmente com uma atividade de ≈ 12 mCi. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Os dados experimentais obtidos foram ajustados com o método dos mínimos quadráticos, usando-se uma versão do software BTCALL (IF-UFRGS).

As medidas de Magnetização foram realizadas em um Magnetômetro SQUID modelo MPMS-5S da Quantum Design, com campos de até 5 T. Essas medidas foram utilizadas para se determinar a magnetização de saturação e o campo de anisotropia magnetocristalina. A amostra foi pulverizada até menos de 70 mesh, posteriormente o pó foi orientado em um campo de 16 KOe (1,6T) e embutido em resina epoxi.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Microestrutura das ligas $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$

As ligas na condição de como fundidas, apresentaram uma microestrutura semelhante a encontrada em ligas binárias $TR-Fe$ ricas em Fe . A figura 4.1 mostra a micrografia de uma liga fundida (Sm_2Fe_{17}) .

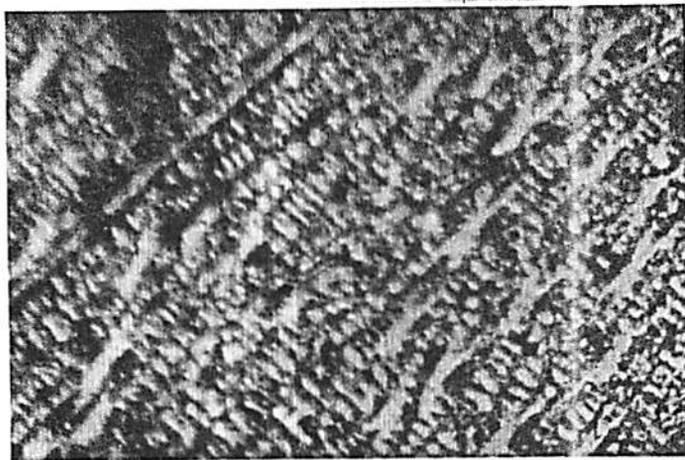


Figura 4.1: Micrografia da liga Sm_2Fe_{17} como fundida.

A microestrutura é constituída de dendritas de Fe (parte clara na figura 4.1), rodeadas pelo composto 2:17 e o líquido eutético rico em terra-rara, esta é a microestrutura característica da formação peritética do composto 2:17.

Análises termomagnéticas realizadas até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ detectaram somente uma fase magneticamente ordenada nas ligas como fundidas. As temperaturas de transição situam-se entre $84\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a liga com maior teor de Mischmetal, a 113°C , para a liga com Sm puro. Este resultado confirma a formação do composto 2:17, a partir da fusão, com o Sm parcialmente substituído pelo Mischmetal, uma vez que as Temperaturas de Curie estão bastante próximas da temperatura de transição da amostra com Sm puro.

Após um tratamento térmico a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma semana, tivemos os seguintes resultados:

A liga com $x=0$ apresenta uma microestrutura constituída da fase 2:17 convivendo com uma muito pequena quantidade de Fe , a micrografia desta liga é mostrada na figura 4.2. Podemos ver nesta figura a presença de maclas, que são características dos

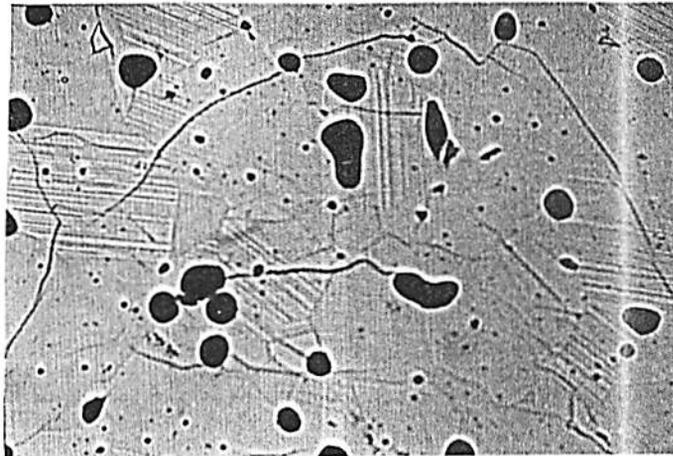


Figura 4.2: Micrografia da liga Sm_2Fe_{17} , após tratamento térmico.

compostos 2:17. Essas maclas podem estar associadas a uma transformação hexagonal-romboédrica que é observada em compostos de Terra Rara-*Fe* nesta estequiometria.

A curva de Análise Termomagnética (ATM) da amostra Sm_2Fe_{17} está mostrada na figura 4.3, a temperatura de transição para esta liga é de 113 °C , que corresponde a temperatura de Curie (T_C) do composto 2:17 à base de *Sm-Fe*, confirmando o resultado da metalografia para esta liga. Este valor de T_C está em acordo com dados da literatura [29, 32, 33, 34].

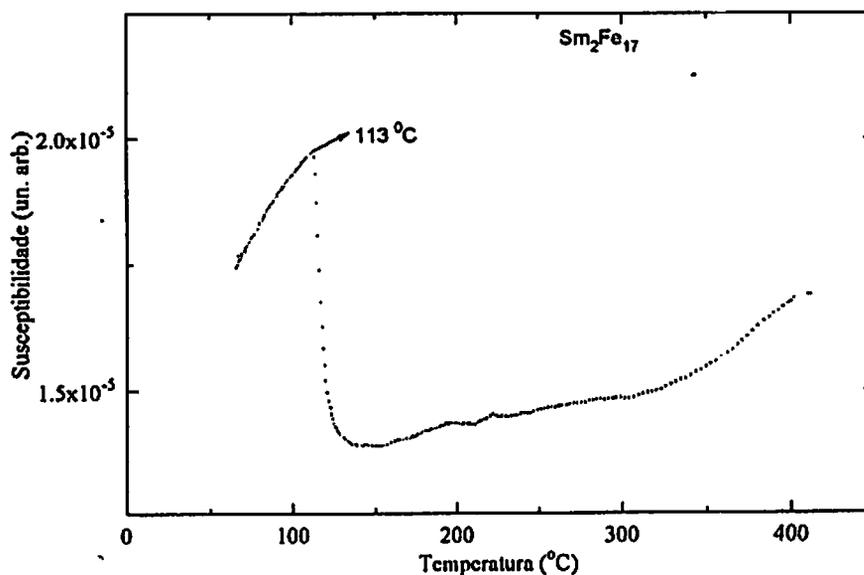


Figura 4.3: ATM da liga Sm_2Fe_{17} .

Difratograma de raios-x da amostra Sm_2Fe_{17} está mostrado na figura 4.4. A indexação comprova o composto 2:17, contudo é observada uma reflexão em $2\theta \approx 45^{\circ}$. Esta reflexão está associada ao *Fe* livre que se encontra em uma quantidade bastante baixa na amostra, este resultado está de acordo com a metalografia.

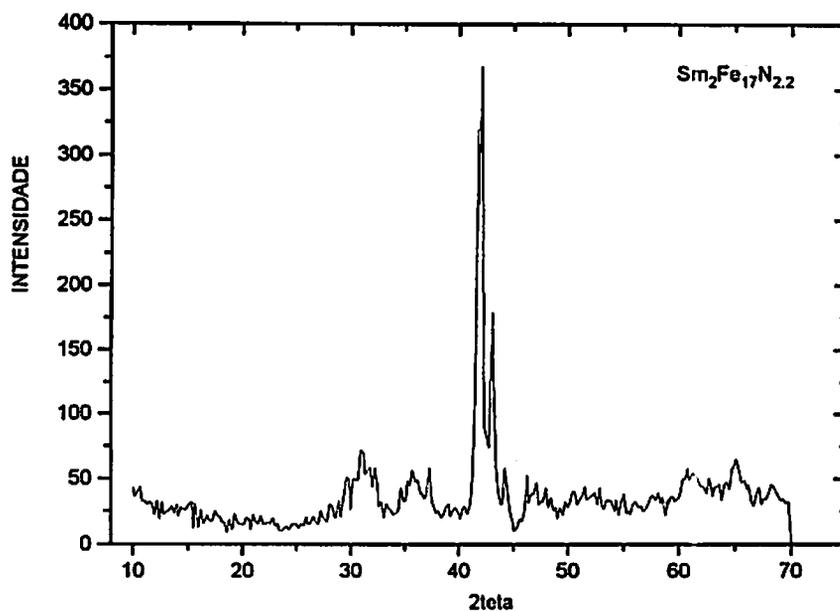


Figura 4.4: Difratoograma da liga $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$.

Medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas na liga Sm_2Fe_{17} , os campos hiperfinos (B_{hf}) variaram de 262 KG a 191 KG para os sítios 6c e 18f respectivamente; os valores de campo hiperfino estão listados na tabela 4.1. Na figura 4.5 mostramos o espectro Mössbauer da liga Sm_2Fe_{17} ; temos um padrão característico para ligas de $Sm-Fe$ na estequiometria 2:17. A presença de Fe livre na liga é bem reduzida em relação a quantidade de composto formado, pois as linhas do espectro Mössbauer correspondentes ao composto são bem mais intensas que as linhas do Fe livre, como pode ser visto na figura 4.5, confirmando assim a pouca quantidade de Fe já observado pelas outras técnicas. Isto mostra a eficiência do tratamento térmico na homogeneização da liga. Todos esses resultados, Análise Termomagnética, espectroscopia Mössbauer e difratometria de raios-x para a liga $x=0$ (Sm_2Fe_{17}), estão de acordo com dados da literatura [49, 52, 53].

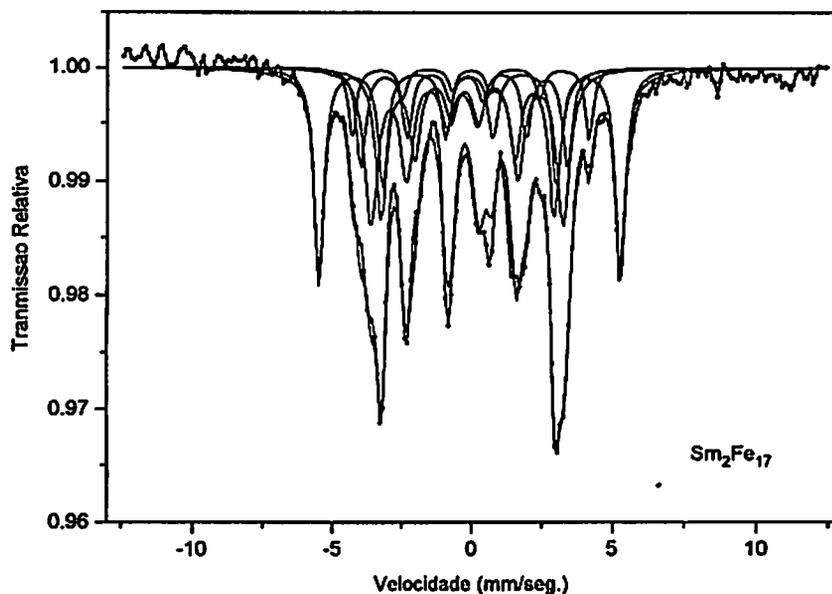


Figura 4.5: Espectro Mössbauer da liga Sm_2Fe_{17} , os $B_{h,f}$ correspondem ao composto 2:17.

As ligas $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$ com $x=0.2$ a 0.5 , apresentaram após o tratamento térmico, uma microestrutura constituída basicamente do composto 2:17, contudo a microestrutura das ligas com $x=0.2$ e 0.3 continha também uma muito pequena quantidade de uma fase secundária. Essa fase secundária já foi também observadas com ligas binárias Fe -Terra Rara (R), e podem pertencer a um sistema ternário $R-Fe-O$ [14]. Micrografia de ligas com Mischmetal ($x=0.2$ a 0.5) são mostrados nas figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9. Notamos dessas micrografias dessas ligas que a fase majoritária apresenta maclas, caracterizando que esta fase é de estequiometria 2:17 com o Sm parcialmente substituído pelo Mischmetal.

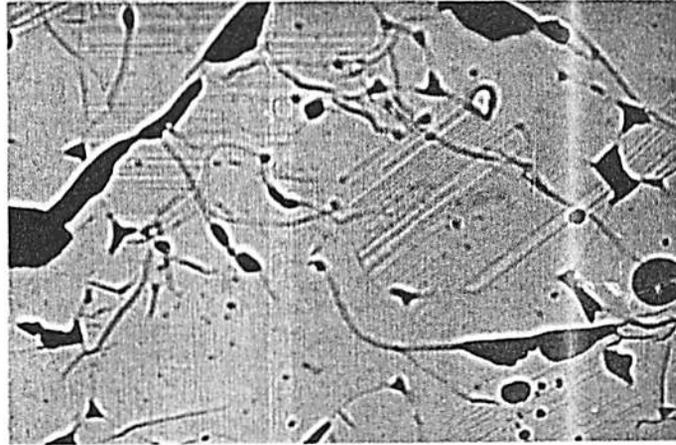


Figura 4.6: *Micrografia da liga $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}$.*

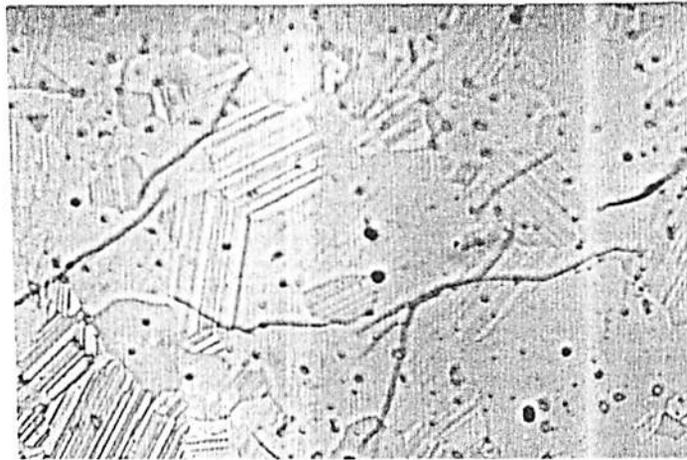


Figura 4.7: *Micrografia da liga $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}$.*

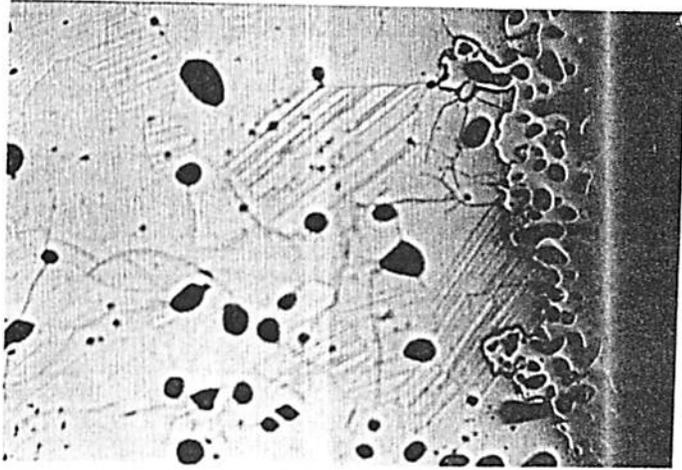


Figura 4.8: Micrografia da liga $(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}$.

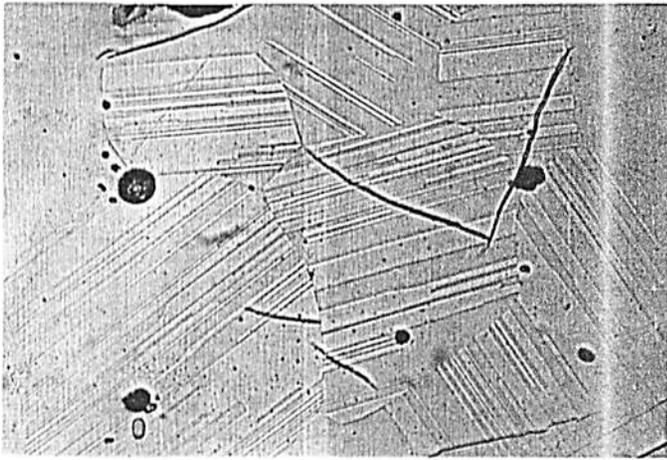


Figura 4.9: Micrografia da liga $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$.

Um fato observado na microestrutura de ligas com Mischmetal, é a formação de uma região com Fe livre e terra-rara situada nas bordas das ligas, micrografia mostrando essa região é mostrada na figura 4.7. Isto pode estar ligado ao fato de a reunião de todas as *Terras Raras* no Mischmetal facilitarem a evaporação de terra-rara no tratamento térmico, fazendo com que haja sobra de Fe . Este efeito pode também estar ligado ao fato de estarmos fazendo o tratamento térmico a uma temperatura relativamente alta. Este Fe livre, presente nas bordas das ligas, também é evidenciado nos difratogramas de raios-x dessas ligas que são mostrados nas figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14.

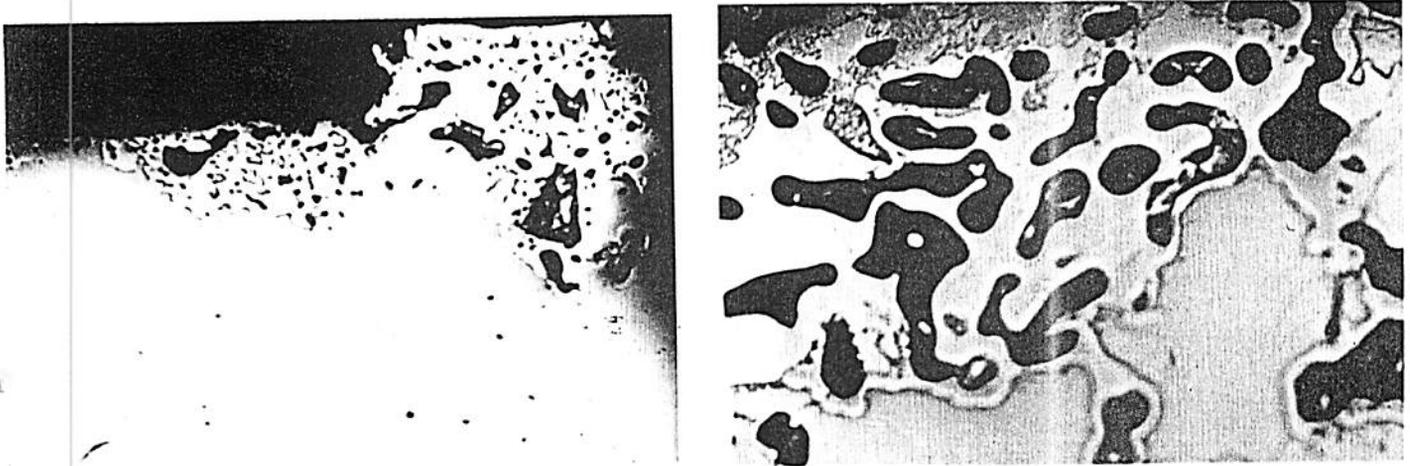


Figura 4.10: *Micrografia de liga com Mischmetal, podemos notar o Fe livre nas bordas.*

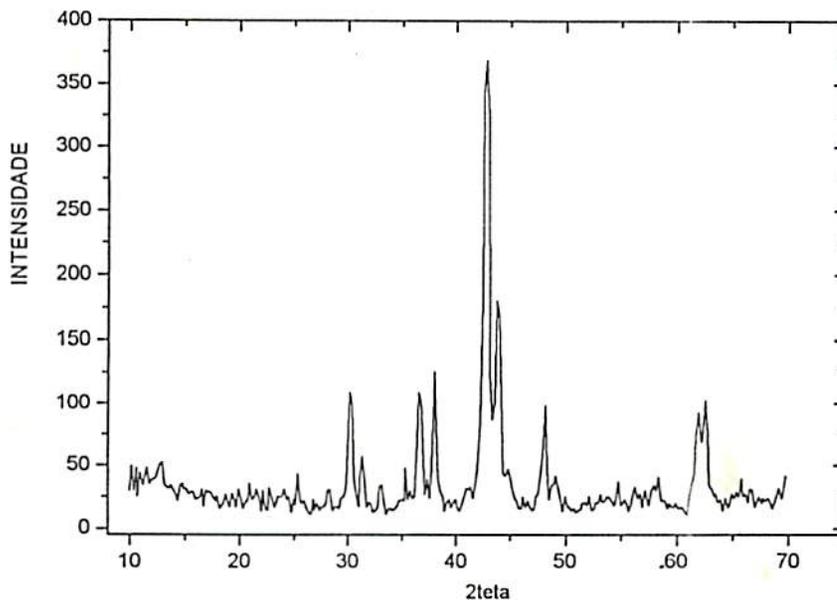


Figura 4.11: Difratoograma da liga $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}$.

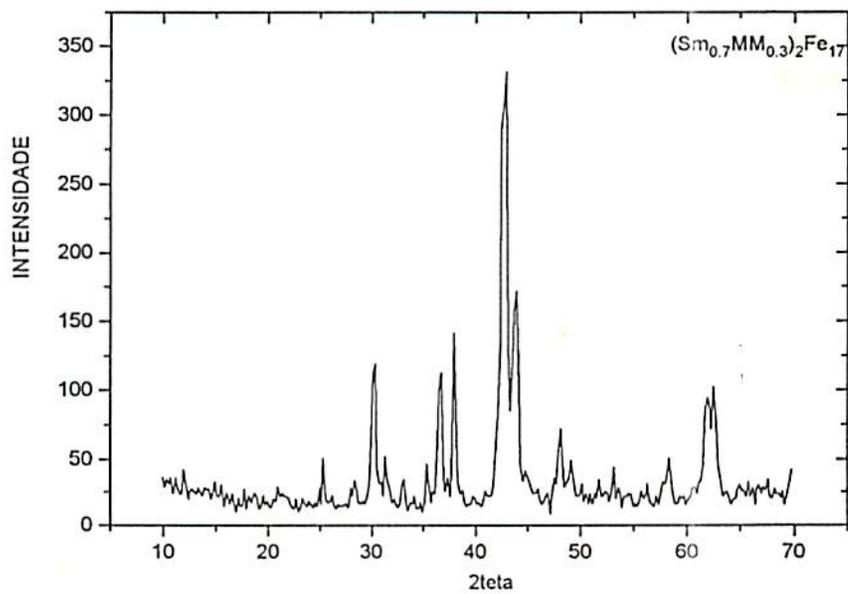


Figura 4.12: Difratoograma da liga $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}$.

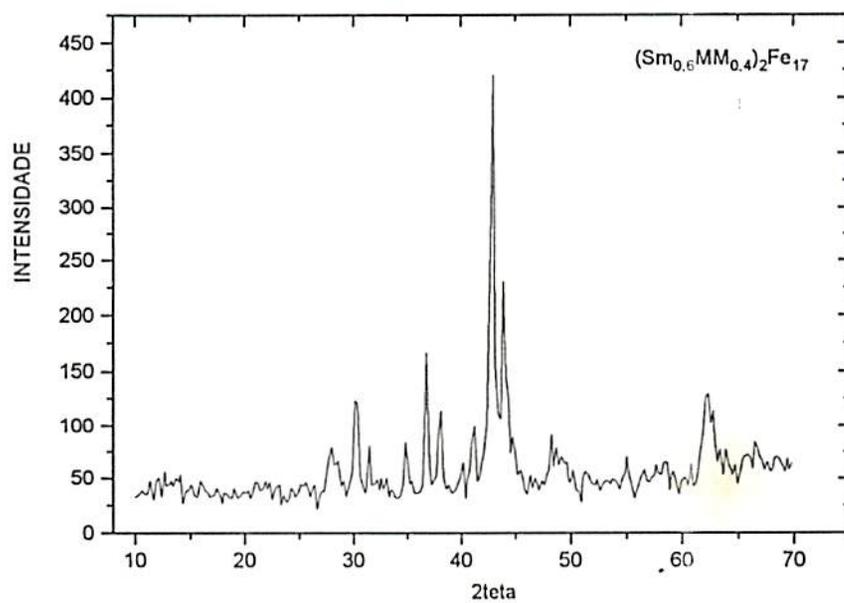


Figura 4.13: Difratoograma da liga $(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}$.

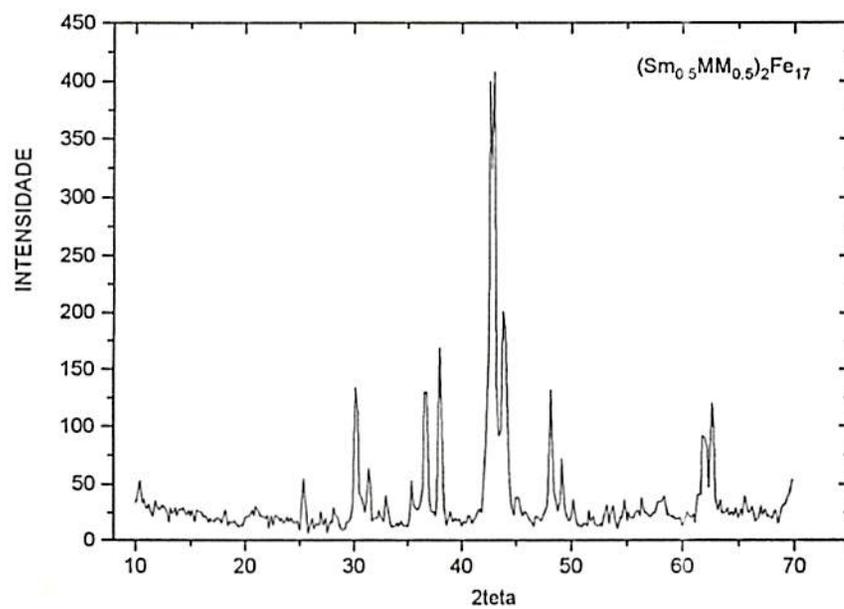


Figura 4.14: Difratoograma da liga $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$.

Resultados de Análise Termomagnética (ATM) para a liga com $x = 0.5$ ($(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$) estão mostrados na figura 4.9. Nesta figura ver-se a existência de apenas uma transição de fase magnética para essa liga, com uma Temperatura de Curie de 65 °C. Medidas de Análise Termomagnética (ATM) para ligas com $x = 0.2$ a 0.4, mostradas nas figuras 4.16, 4.17 e 4.18, mostram resultados semelhantes ao apresentado para a liga com $x = 0.5$, a Temperatura de Curie dessas ligas variou de 81 °C para a liga com $x = 0.2$ a 68 °C para a liga com $x = 0.4$. Esses resultados são mostrados na tabela 4.2.

Apesar da metalografia ótica mostrar a existência de uma fase secundária nas ligas com $x = 0.2$ e 0.3, os resultados de Análise Termomagnética (ATM), difratometria de raios-x e espectroscopia Mössbauer não detectaram a existência dessa fase, o que comprova seu baixíssimo percentual nas ligas.

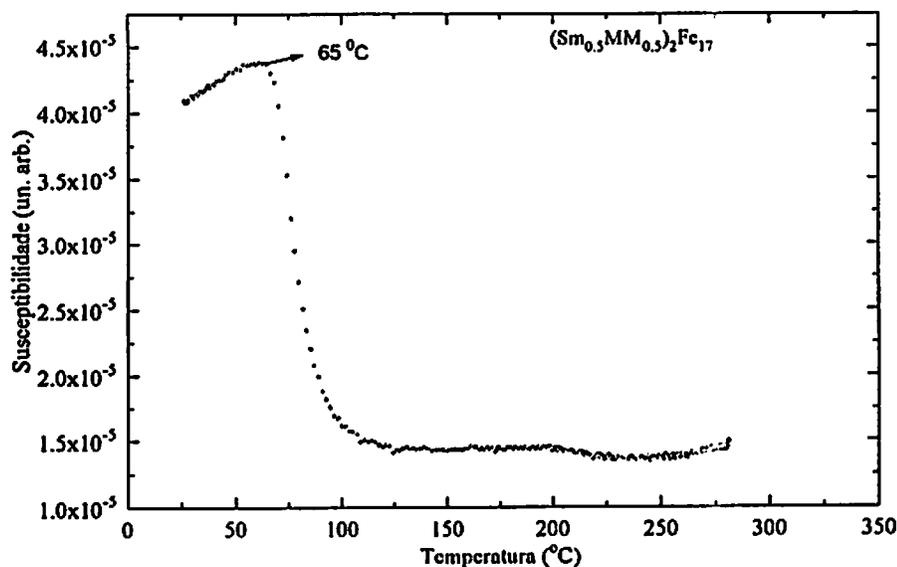


Figura 4.15: ATM da liga $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$.

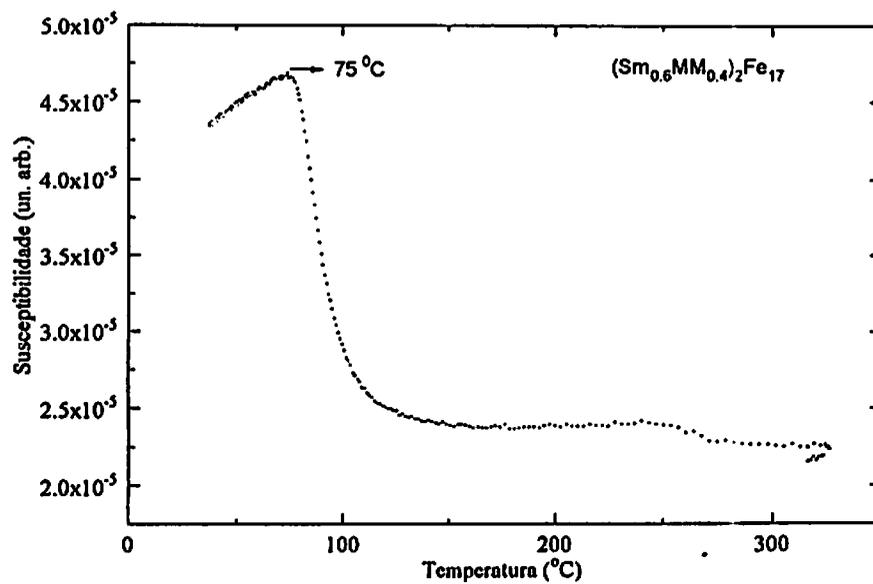


Figura 4.16: ATM da liga $(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}$.

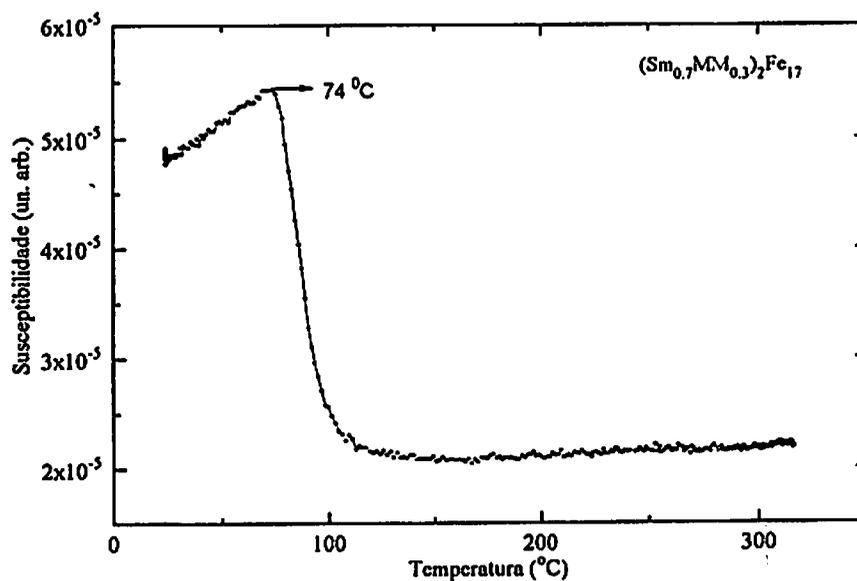


Figura 4.17: ATM da liga $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}$.

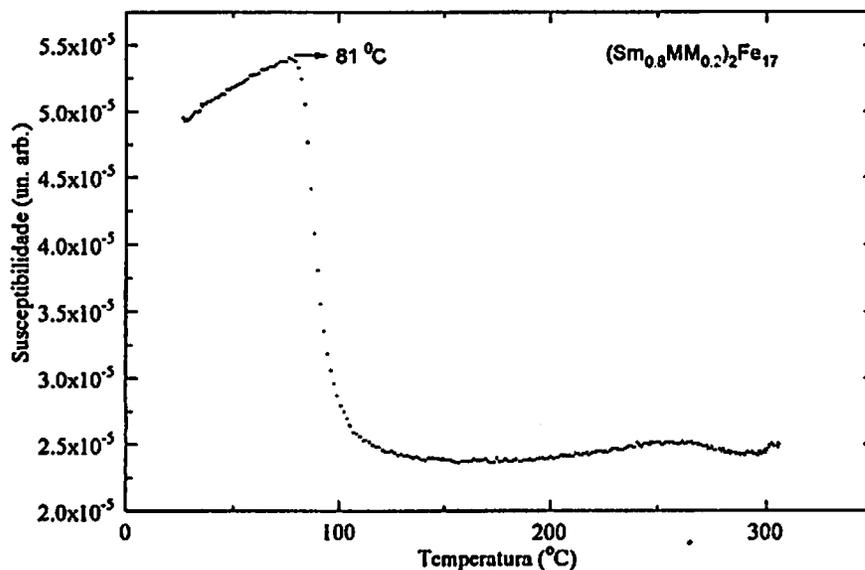


Figura 4.18: ATM da liga $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}$.

Medidas de espectroscopias Mössbauer foram realizadas nas ligas onde o Sm foi parcialmente substituído pelo Mischmetal. O espectro Mössbauer da amostra $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$, é mostrado na figura 4.10. Os sítios ocupados pelo Fe nessa amostra são os mesmos da amostra com Sm puro, uma vez que o composto com Mischmetal tem a mesma estrutura cristalina. Os resultados de campos hiperfinos (B_{hf}) para essa amostra são mostrados na tabela 4.1. Note nesta tabela que os B_{hf} são menores para alguns sítios do composto com Mischmetal em relação ao composto com Sm puro.

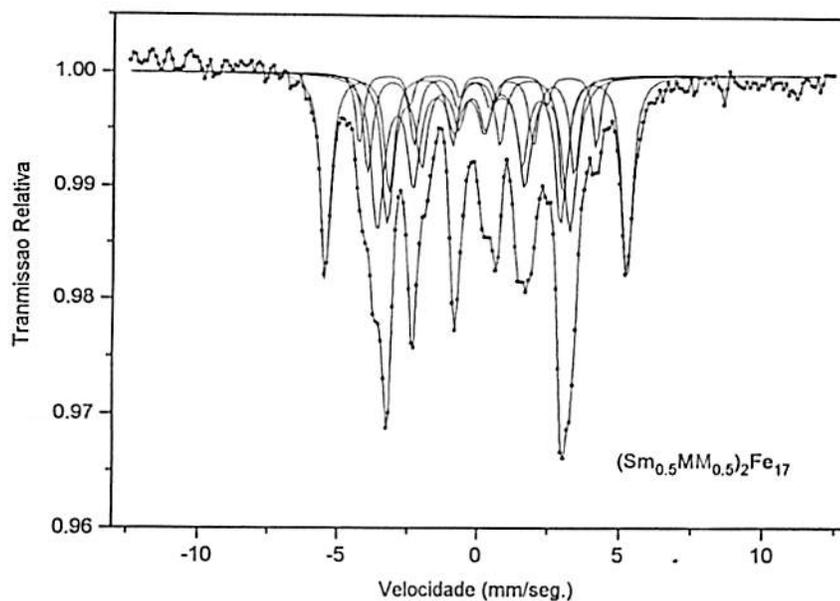


Figura 4.19: *Espectro Mössbauer da liga $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$.*

A amostra com $x = 0.6$ ($(Sm_{0.4}MM_{0.6})_2Fe_{17}$), apresentou uma microestrutura multifásica. Na figura 4.20 temos a micrografia desta liga, podemos observar as várias fases existentes.

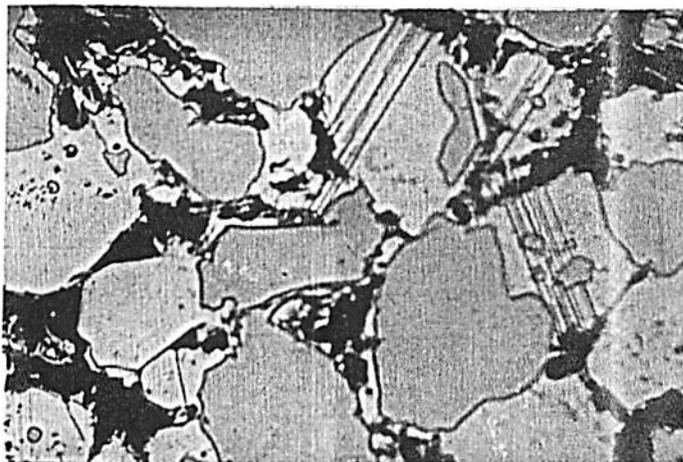


Figura 4.20: *Micrografia da liga $(Sm_{0.4}MM_{0.6})_2Fe_{17}$, mostrando a formação de duas fases.*

Medidas de Análise Termomagnética (ATM), mostradas na figura 4.21, revelam duas fases magneticamente ordenadas: uma com Temperatura de Curie de 68 °C que corresponde a fase 2:17 e uma segunda transição com temperatura de Curie de 150. °C correspondendo a segunda fase com composição não identificada. A partir de resultados desses resultados , podemos supor que o limite de solubilidade do Mischmetal no composto Sm_2Fe_{17} é igual ou maior que 50% e menor que 60% at de Mischmetal.

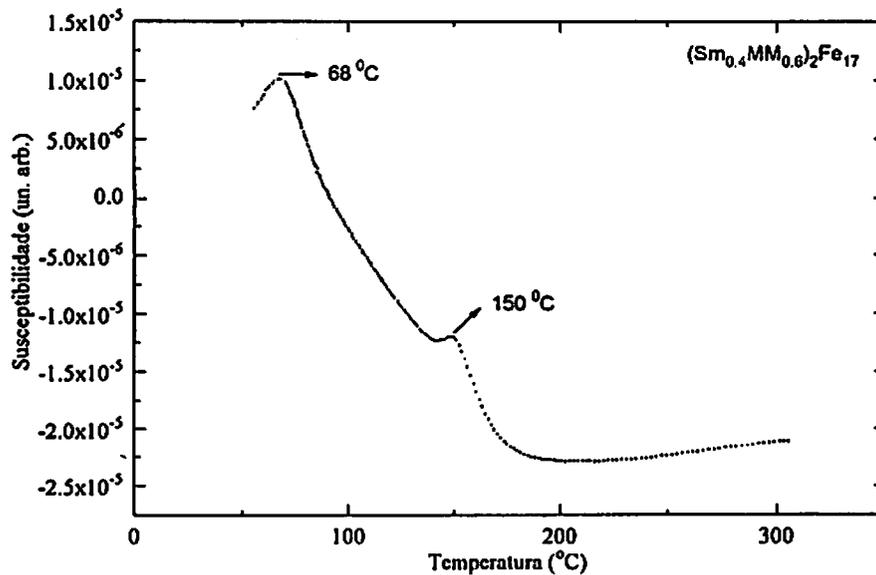


Figura 4.21: ATM da liga $(Sm_{0.4}MM_{0.6})_2Fe_{17}$, temos duas transições.

4.1.1 Nitretos ($Sm_{1-x}MM_x$) $_2Fe_{17}N_6$

A nitrogação das ligas foi realizada a 500 °C; nosso interesse era apenas formar o nitreto, portanto no processo de nitrogação tentamos saturar as amostras com nitrogênio. O tempo de nitrogação para cada amostra foi de 6 horas, este tempo foi escolhido baseado em resultados da literatura [55, 65, 66].

Na figura 4.13 mostramos o difratograma da amostra $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$. Pode ser notado um deslocamento nas reflexões quando comparamos o difratograma do composto Sm_2Fe_{17} , mostrado na figura 4.4, e o do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$, figura 4.22. Isto ocorre devido a expansão na rede provocada pelo Nitrogênio ao entrar intersticialmente na rede do composto. O difratograma mostra a presença de uma pouquíssima quantidade de Fe livre. Este Fe é proveniente das bordas da amostra do composto 2:17, já discutido anteriormente (ver figura 4.7).

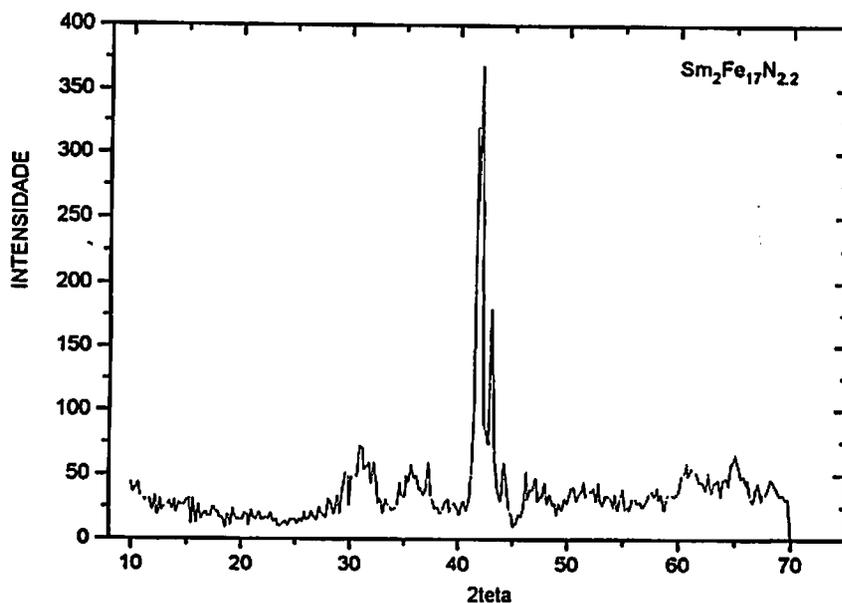


Figura 4.22: Difratograma do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$.

Resultados de Análise Termomagnética para a amostra $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$ estão mostrados na figura 4.14. A temperatura de transição para este nitreto foi determinada como sendo 465 °C. Este resultado está de acordo com a literatura.

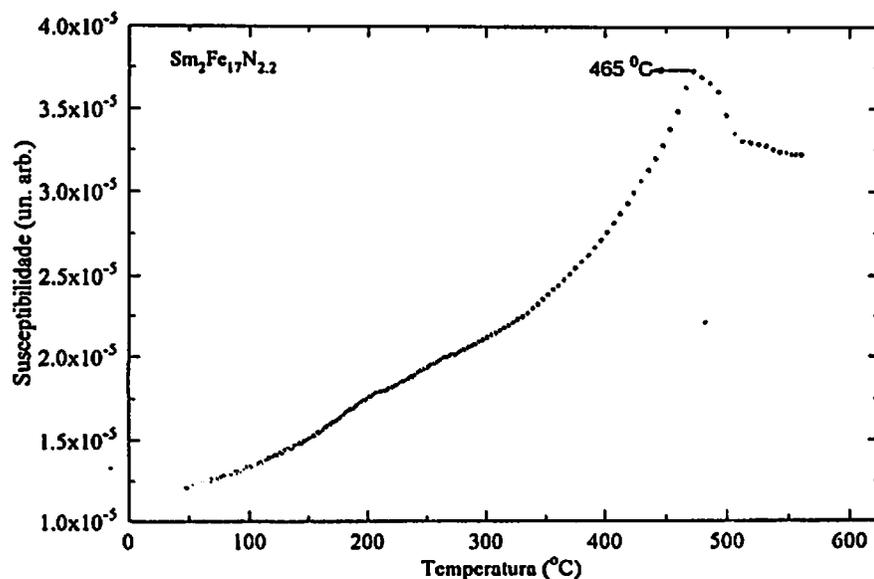


Figura 4.23: ATM do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$.

Espectroscopia Mössbauer do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$, confirma o Fe livre presente na amostra. A figura 4.15 mostra o espectro Mössbauer desse nitreto, as linhas 1 e 6 pertencem ao espectro do Fe e têm uma intensidade muito forte, indicando assim o Fe livre presente na amostra, as demais linhas têm as características do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$. Ajustes desse espectro levaram a resultados de campo hiperfino que estão em acordo com a literatura [37], os valores de campo hiperfino estão listados na tabela 4.1.

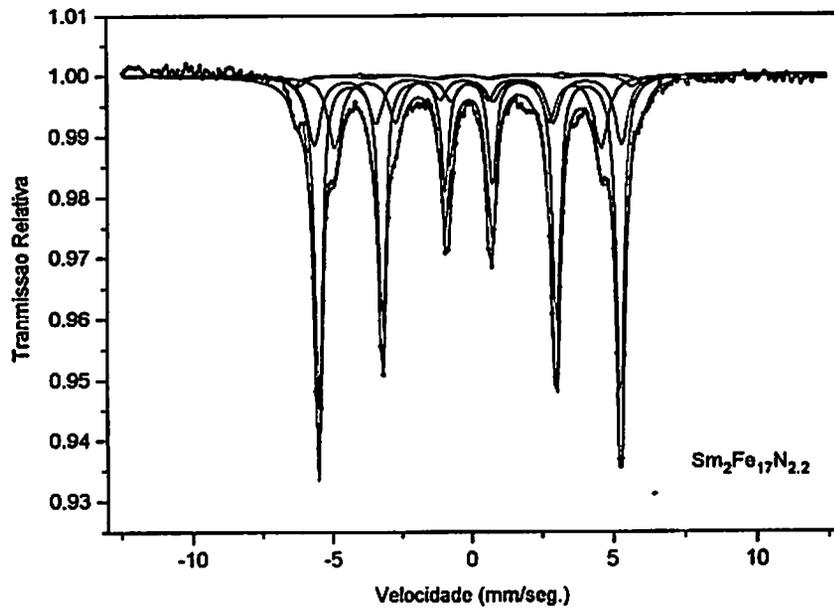


Figura 4.24: Espectro Mössbauer do nitreto $Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$.

Table 4.1: Campos Hiperfinos B_{hf} das ligas Sm_2Fe_{17} , $(Sm_{0.5}M_{0.5})_2Fe_{17}$ e seus nitratos.

Sítio	Sm_2Fe_{17}	$Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$	$(Sm_{0.5}M_{0.5})_2Fe_{17}$	$(Sm_{0.5}M_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$
	$B_{hf}(KG)$	$B_{hf}(KG)$	$B_{hf}(KG)$	$B_{hf}(KG)$
6c	262	385	194	390
9d	228	371	308	372
18f	213	340	239	341
18h	191	294	178	295

Difratogramas de amostras com *Sm* parcialmente substituído por Mischmetal, e submetidas a o processo de nitrogenação são mostrados nas figuras 4.25 e 4.26. Da comparação dos difratogramas de amostras nitrogenadas (figuras 4.25 e 4.26) e difratogramas de amostras $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$ (figuras 4.12 e 4.11), nota-se claramente um deslocamento em direção a menores ângulos nas reflexões para as amostras nitrogenadas . Isto confirma a absorção do nitrogênio pelas amostras nas quais o *Sm* foi parcialmente substituído por Mischmetal, e portanto formação de nitretos com o Mischmetal do tipo $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}N_\delta$.

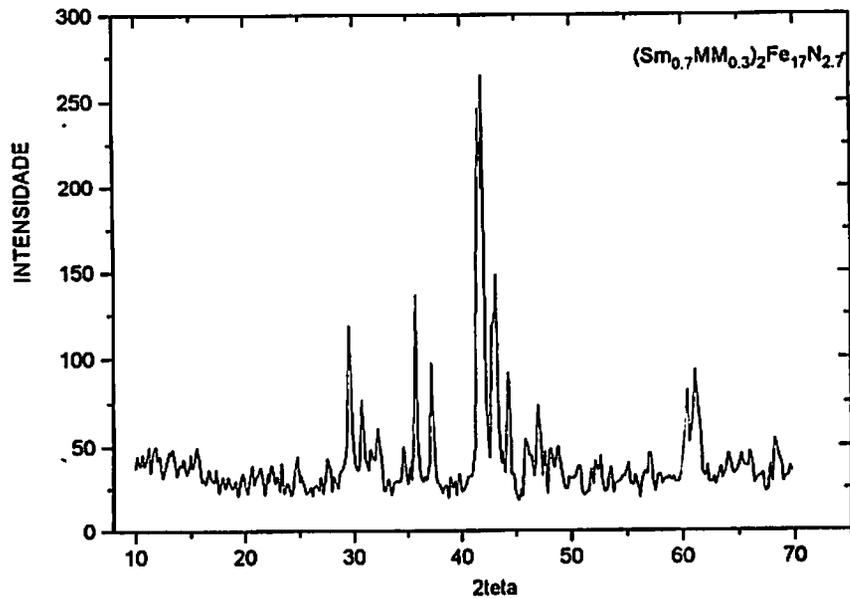


Figura 4.25: Difratograma do nitreto $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}N_{2.7}$.

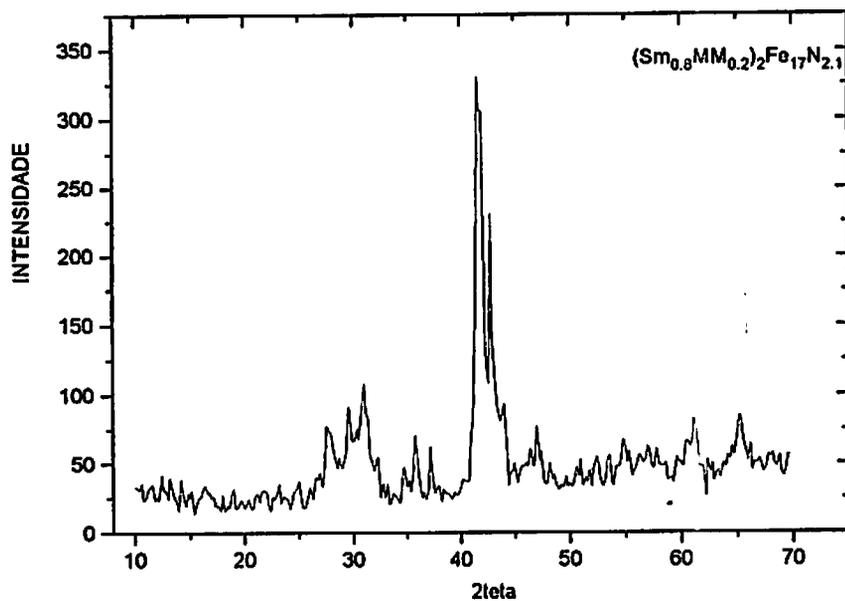


Figura 4.26: Difratoograma do nitreto $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}N_{2.1}$.

Novamente nestas amostras temos o *Fe* livre, que é proveniente do ferro que restou nas bordas das amostras tratadas (composto 2:17), e foi incorporado ao pó para nitrogenação durante o processo de pulverização .

Resultados de Análise Termomagnética para os nitretos com *Sm* parcialmente substituído por Mischmetal estão mostrados nas figuras 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30 . Notem que a Temperatura de transição para esses nitretos é bem mais alta que a temperatura de Curie das ligas sem nitrogênio. Todas as temperaturas de Curie dos nitretos com Mischmetal, são da ordem de 450 °C. Essas temperaturas estão listadas na tabela 4.2.

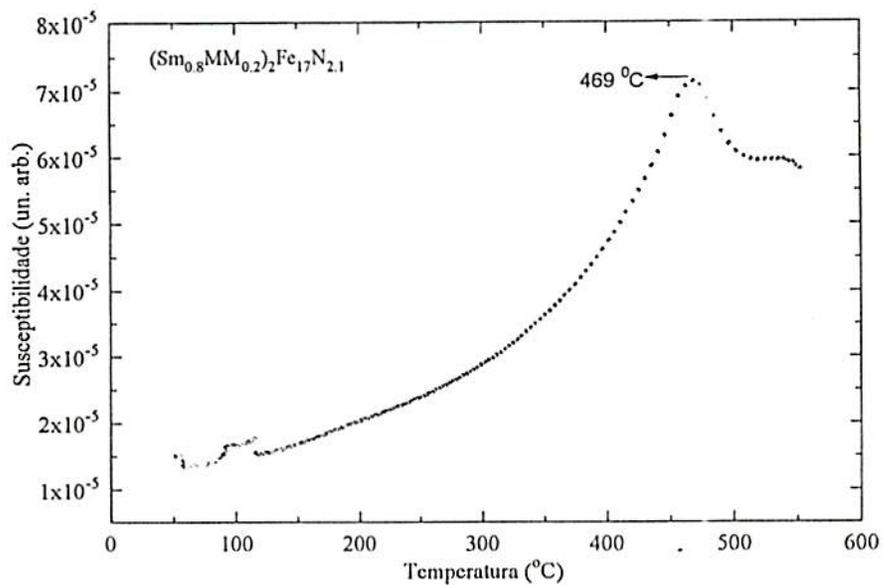


Figura 4.27: ATM do nitreto $(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}N_{2.1}$.

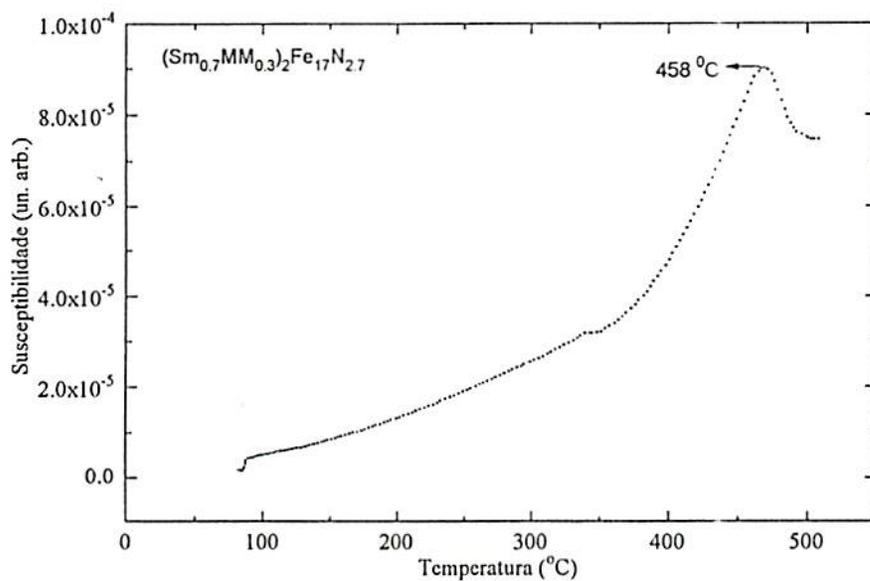


Figura 4.28: ATM do nitreto $(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}N_{2.7}$.

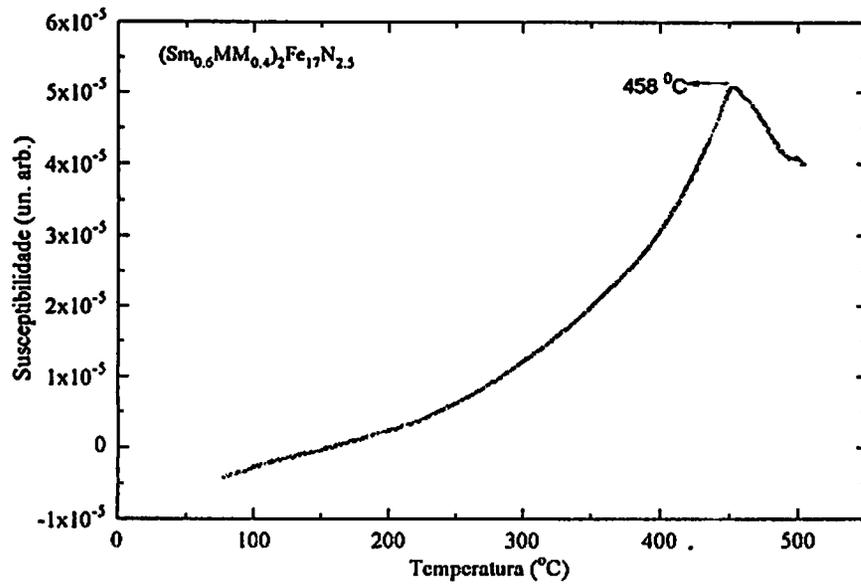


Figura 4.29: ATM do nitreto $(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}N_{2.3}$.

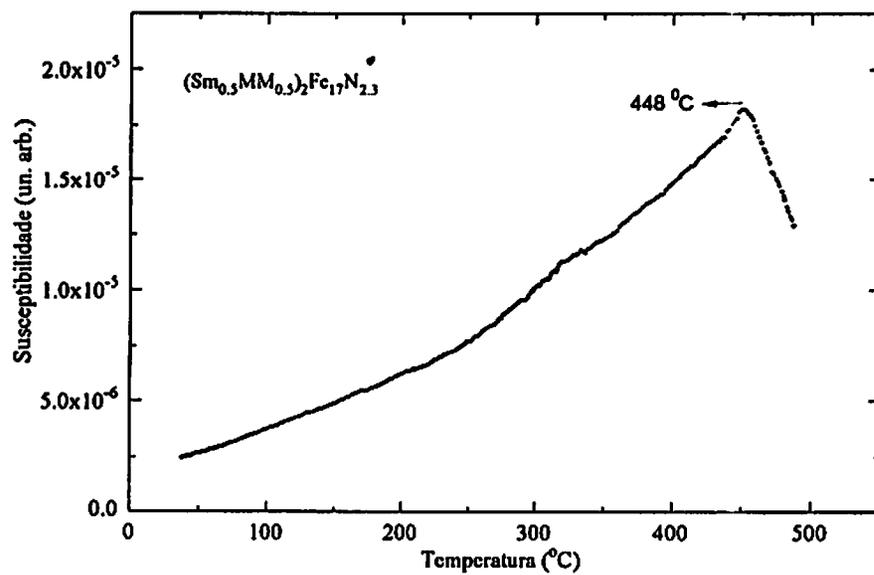


Figura 4.30: ATM do nitreto $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$.

Table 4.2: Temperatura de Curie das ligas $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}$ e seus nitretos.

Amostra	Temperatura de Curie T_C (°C)
$(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}$	65
$(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$	446
$(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}$	75
$(Sm_{0.6}MM_{0.4})_2Fe_{17}N_{2.5}$	458
$(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}$	74
$(Sm_{0.7}MM_{0.3})_2Fe_{17}N_{2.7}$	458
$(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}$	81
$(Sm_{0.8}MM_{0.2})_2Fe_{17}N_{2.1}$	469
Sm_2Fe_{17}	113
$Sm_2Fe_{17}N_{2.2}$	465
$(Sm_{0.4}MM_{0.6})_2Fe_{17}$	68 e 150

Com o objetivo de estudar o tipo de Anisotropia apresentada pelos nitretos com Sm parcialmente substituído por Mischmetal, foi realizada uma medida de espectroscopia Mössbauer na amostra $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$, orientada em um campo de 0.8T.

A dependência angular das transições nucleares no efeito Mössbauer, para as linhas 2 e 5 é uma função de θ_m , onde θ_m é o ângulo que a radiação faz com a direção de orientação da amostra (ver apêndice C). Orientamos a amostra na direção paralela a radiação da fonte, isto é, a amostra foi orientada de forma a se conseguir θ_m o mais próximo de 0° possível; o efeito observado no espectro Mössbauer é uma diminuição das intensidades das linhas 2 e 5. O espectro Mössbauer para a amostra $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$, orientada é mostrado na figura 4.20 e se fizermos uma comparação do espectro da amostra orientada (figura 4.20), com o espectro da amostra não orientada (figura 4.21), pode-

mos ver que há uma considerável diminuição na intensidade das linhas 2 e 5, indicando uma Anisotropia uniaxial para esta amostra. Esperava-se que as duas linhas desaparecessem completamente, porém isso não ocorre por dois fatores: primeiro não estamos trabalhando com monocristais no nosso pó, isso faz com que não haja um alinhamento completo dos grãos. O outro motivo para não termos intensidade nula para as linhas 2 e 5 é o fato de que o campo para orientação das amostras ser baixo (0.8 T).

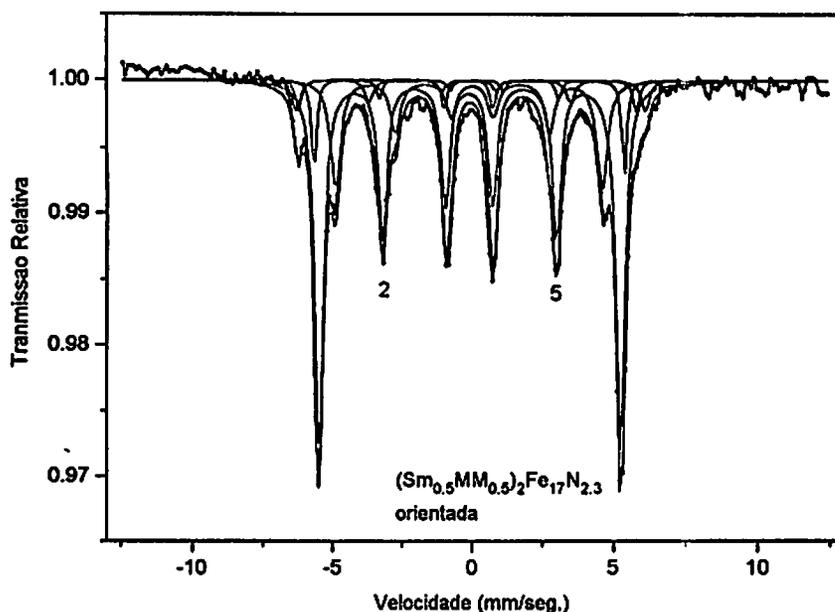


Figura 4.31: Espectro Mössbauer do nitreto $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$, orientado em um campo de 0.8 T.

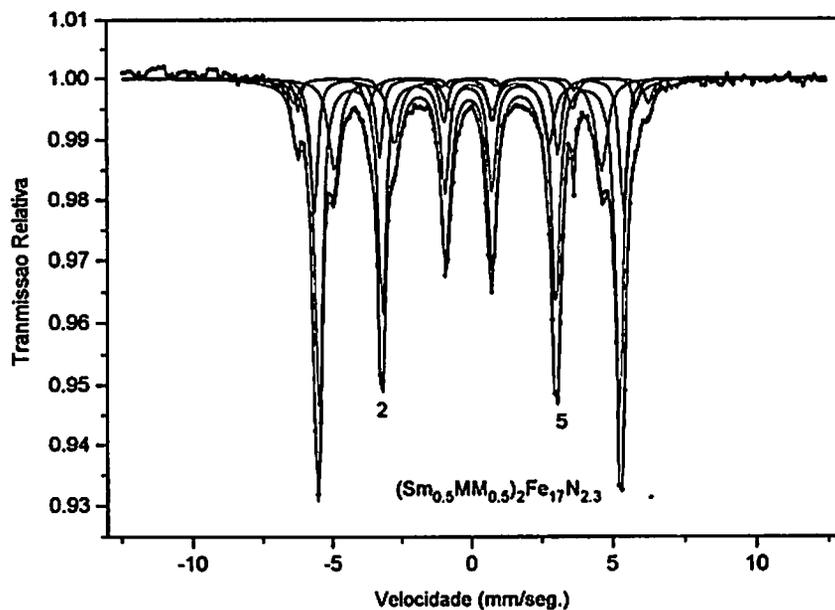


Figura 4.32: Espectro Mössbauer do nitreto $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$.

Para termos informações quantitativas a respeito da Anisotropia magneto-cristalina da amostra $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$, foram realizadas medidas de Magnetização versus campo aplicado ($M \times H$), com campos aplicados de até 5 T. Este resultado está mostrado na figura 4.22.

Estimativas de campo de Anisotropia e Magnetização de saturação, são obtidas por medidas de Magnetização em campo dc, feitas ao longo das direção fácil e dura da amostra orientada. Para essa medida utilizamos a amostra $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$ em pó com partículas suficientemente pequena, de forma que cada partícula atuasse como um monocristal. Para isso nossa amostra foi pulverizada até obtermos partículas abaixo de $70\mu m$. Esse pó resultante foi misturado com resina epoxi e então orientado em um campo de 1.6 T (a resina epoxi é usada para manter-se preservada a direção de orientação).

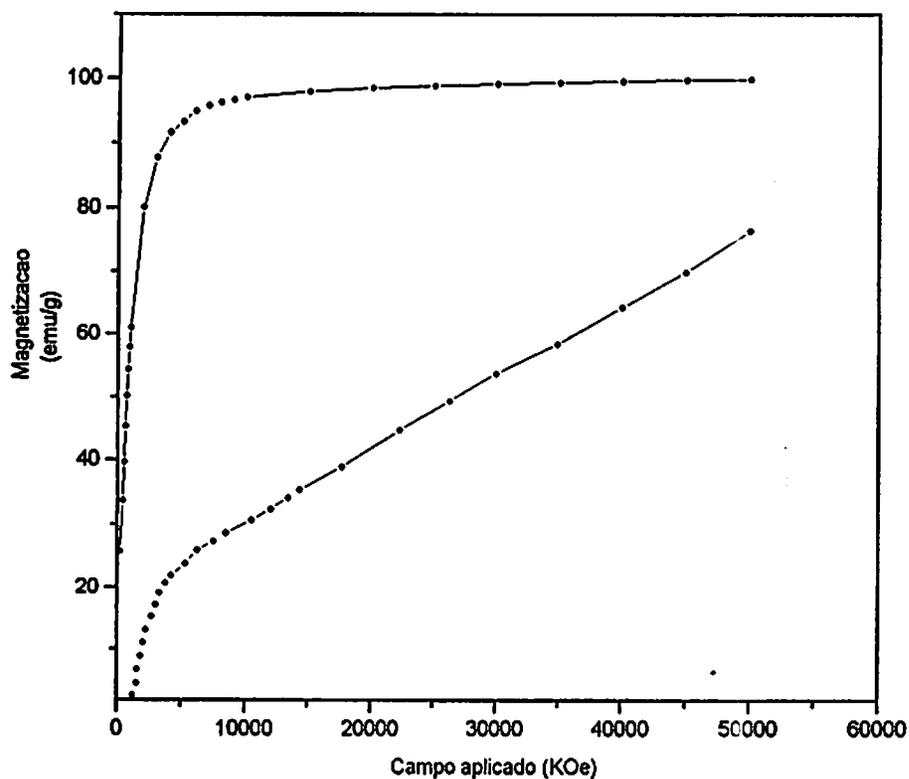


Figura 4.33: Medida de Magnetização da amostra $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$.

O valor de campo de Anisotropia (H_A), é determinado pela interseção da curva de Magnetização ao longo da direção fácil, com a curva de Magnetização ao longo da direção dura, desta maneira obtemos um $H_A = 7.2T$.

A Magnetização de saturação (M_S), para a amostra $(Sm_{0.5}MM_{0.5})_2Fe_{17}N_{2.3}$ é de 100 emu/g, em um campo aplicado de 1.4 T, á Temperatura ambiente . Este valor é obtido quando o valor da Magnetização na direção fácil (curva "a" na figura 4.22) torna-se constante.

Um rápido acréscimo inicial com o crescimento do campo aplicado é visto na medida de Magnetização ao longo da direção dura (curva "b" na figura 4.22), após esse rápido acréscimo a curva torna-se uma função crescente do campo aplicado. Dois fatores são responsáveis por esse rápido acréscimo inicial na magnetização. Em primeiro lugar o pó com o qual estamos trabalhando não é constituído de monocristais, de forma que não há um alinhamento completo dos grãos na direção de orientação da amostra. Em segundo lugar o *Fe* livre presente na amostra muda facilmente sua orientação quando aplicamos o campo perpendicular a direção de orientação.

4.2 Conclusões.

1) A solubilidade do Mischmetal no composto Sm_2Fe_{17} , está em torno de 50% at.

2) As ligas com Mischmetal absorvem uma boa quantidade de Nitrogênio, pois na liga com maior percentual de Mischmetal tivemos uma absorção de 2.3 átomos de Nitrogênio por célula unitária, este valor está bem próximo do composto $Sm_2Fe_{17}N_{2.8}$, que apresenta as melhores propriedades magnéticas.

3) Os nitretos $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}N_8$ apresentaram Temperaturas de Curie da ordem de $450^\circ C$, que são comparáveis a Temperatura de Curie do nitreto com Sm puro, que é da ordem de $460^\circ C$.

4) O Fe livre observado nas ligas com Mischmetal parece ser proveniente da difusão de Terra Rara para o exterior da amostra.

5) A Anisotropia do Nitreto com 50% at de Mischmetal é do tipo uniaxial, a liga apresenta uma Magnetização de saturação de XX e um campo de Anisotropia de 7.2T.

6) Pelos resultados apresentados no presente trabalho este material, isto é, o Mischmetal como substituto parcial do Samário nos nitretos $Sm_2Fe_{17}N_8$, se mostra um forte promissor para aplicação em magneto permanente de baixo custo.

4.3 Sugestões para trabalhos futuros.

Sugerimos abaixo algumas investigações que decorrem direta ou indiretamente deste trabalho, e que contribuirão com dados a cerca do composto por nós estudado.

1) Determinação do valor exato do limite de solubilidade do Mischmetal no composto Sm_2Fe_{17} .

2) Estudo mais detalhado a respeito da absorção de Nitrogênio pelas ligas com Mischmetal.

3) Determinar a ocupação na rede do composto Sm_2Fe_{17} que átomo de Terra Rara substitui o Sm neste composto.

4) Investigações mais detalhadas a respeito das propriedades magnéticas dos compostos $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}N_6$, já que no presente trabalho nos restringimos ao nitreto com 50% at de Mischmetal.

5) Estudos a respeito da fabricação de ímãs permanentes á base de $(Sm_{1-x}MM_x)_2Fe_{17}N_6$.

Apêndice A

Fórmula para Nitrogenação

Neste apêndice deduziremos a fórmula que nos permiti escolher a quantidade de átomos que queremos colocar em nossa célula unitária, com o equipamento de Sieverts usado por nós.

O gás Nitrogênio é muito diluído, de forma que para fins práticos podemos considerá-lo como um gás ideal, ou seja, podemos fazer nosso estudo com o nitrogênio considerando que ele obedece a lei dos gases ideais, isto é,

$$PV = nRT \quad (A.1)$$

onde

P=Pressão do sistema

T=Temperatura do sistema

V=Volume do sistema

R=Constante universal dos gases

Vamos considerar nosso sistema como esquematizado na figura A.1. Considerando P_1 maior que P_2 , pois é isso que acontece antes de abrirmos a válvula, teremos

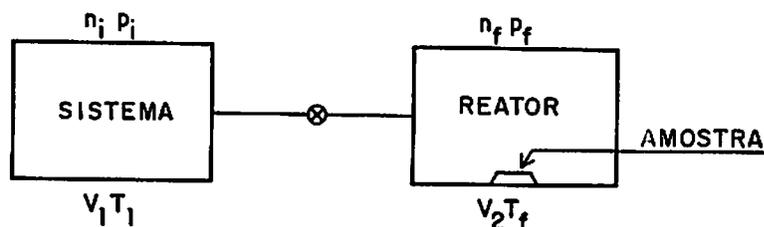


Figura A.1: Esquema do sistema para absorção de gás.

dois sistemas cujas equações de estado são

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \quad (\text{A.2})$$

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_2} \quad (\text{A.3})$$

a quantidade total de gás nos dois sistemas é a soma da quantidade de gás em cada sistema separadamente, ou seja,

$$n = n_1 + n_2 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 V_2}{RT_2} \quad (\text{A.4})$$

ao abrirmos a válvula, e considerando que não tenha havido absorção de gás ainda, teremos um equilíbrio na pressão de forma que os dois sistemas estarão sob uma mesma pressão

P_3 , as novas expressões para os sistemas ficam,

$$n'_1 = \frac{P_3 V_1}{RT_1} \quad (\text{A.5})$$

$$n'_2 = \frac{P_3 V_2}{RT_2} \quad (\text{A.6})$$

após a absorção teremos uma nova pressão (P_4) no sistema, as expressões agora ficam,

$$n''_1 = \frac{P_4 V_1}{RT_1} \quad (\text{A.7})$$

$$n''_2 = \frac{P_4 V_2}{RT_2} \quad (\text{A.8})$$

a quantidade de gás no sistema, é a soma de $n''_1 + n''_2$, dando então

$$n'' = P_4 \left(\frac{V_1}{RT_1} + \frac{V_2}{RT_2} \right). \quad (\text{A.9})$$

Após esse último processo, podemos calcular a quantidade de gás, essa quantidade será igual a diferença entre a quantidade de gás inicial n , e a quantidade de gás absorvida até o sistema ficar com a pressão P_4 , isto é, n'' , teremos então

$$\begin{aligned}
\Delta n &= n - n'' \\
&= \frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 V_2}{RT_2} + P_4 \left(\frac{V_1}{RT_1} + \frac{V_2}{RT_2} \right) \\
\Delta n &= \frac{V_1}{RT_1} (P_1 - P_4) + \frac{V_2}{RT_2} (P_2 - P_4)
\end{aligned} \tag{A.10}$$

esta última equação nos dá a quantidade molecular de gás absorvido, como estamos trabalhando com o Nitrogênio, que tem dois átomos em sua molécula, basta multiplicar a expressão por dois, para termos a absorção atômica.

Após a j -ésima injeção de gás a expressão final é então:

$$\Delta n_a^j = K_1 (P_S^j - P_R^j) + K_2 (P_R^{j-1} - P_R^j) \tag{A.11}$$

onde

P_R é a pressão no reator,

P_S é a pressão no sistema,

$K_i = \frac{2V_i}{RT_i}$ com

$i = R$, para o reator

$i = S$, para o sistema

Portanto de acordo com a expressão A.11, podemos controlar as variáveis P_R e P_S , de forma a escolher a quantidade de gás que queremos colocar na nossa amostra.

Apêndice B

Linhas do Espectro Mössbauer

O efeito Mössbauer é um evento exclusivamente nuclear, onde temos núcleos que podem ser excitados ou não e ao decaírem nos fornecem informações a respeito do material estudado. As propriedades de transição nucleares são responsáveis pelas transições de probabilidades ou intensidade das linhas. Os estados excitado e fundamental, sob o efeito de um campo magnético, sofrem um desdobramento, chamado efeito Zeeman nuclear [2].

Para o caso de Fe^{57} o espectro Mössbauer apresenta seis linhas, onde cada uma representa a transição possível, como pode ser visto na figura B.2.

A dependência angular de cada transição é função do ângulo que o vetor de onda \vec{k} da radiação γ faz com o eixo Z [1], como mostrado na figura B.2.

A dependência angular para as seis transições do Fe^{57} no espectro Mössbauer são resumidas na tabela B.1.

Table B.1: Dependência angular das transições Mössbauer

Transição	Δm	Dependência Angular
$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	± 1	$3/4(1 + \cos^2 \theta_m)$
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	0	$\text{sen}^2 \theta_m$
$\mp 1/2 \rightarrow \mp 1/2$	± 1	$1/4(1 + \cos^2 \theta_m)$

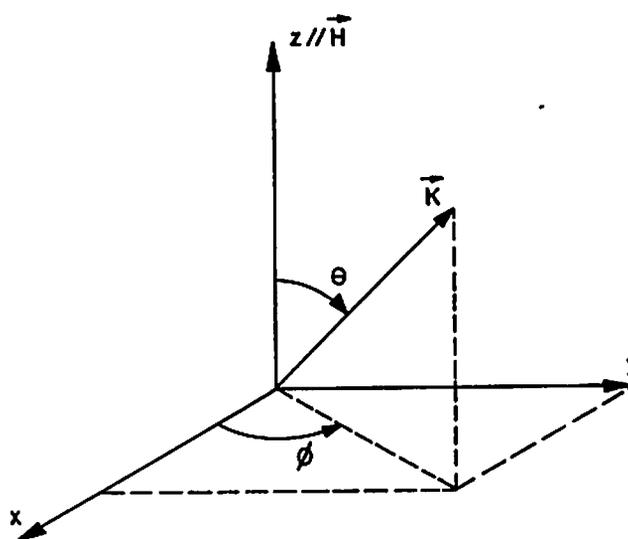


Figura B.1: Eixos coordenados.

Vamos nos deter as transições onde $\Delta m = 0$, ou seja, as linhas dois e cinco do espectro do Fe^{57} . Como podemos ver na tabela anterior, a dependência angular para essas transições é uma função do tipo *seno*. Definindo a direção **Z**, como a direção paralela

a um campo magnético externo, podemos aplicar esse campo de modo a orientar nosso material na direção do campo aplicado, e como já foi escolhido antes, a direção de fácil magnetização do nosso material estará paralela a radiação γ , teremos então $\theta_m = 0$, e portanto não teremos as linhas dois e cinco no espectro Mössbauer. Isto é mostrado na figura B.2.1, onde temos o espectro do $\alpha - Fe$ sem orientação externa, podemos ver as seis linhas bem definidas, e um segundo espectro do $\alpha - Fe$ orientado em um campo de 5T paralelo a direção de fácil magnetização mostrado na figura B.3. Nota-se nitidamente que as linhas dois e cinco não aparecem mais, pois com $\vec{k} \parallel \vec{H} \rightarrow \theta_m = 0$, logo $\text{sen}^2\theta_m = 0$ e portanto as transições que têm essa dependência angular são inibidas.

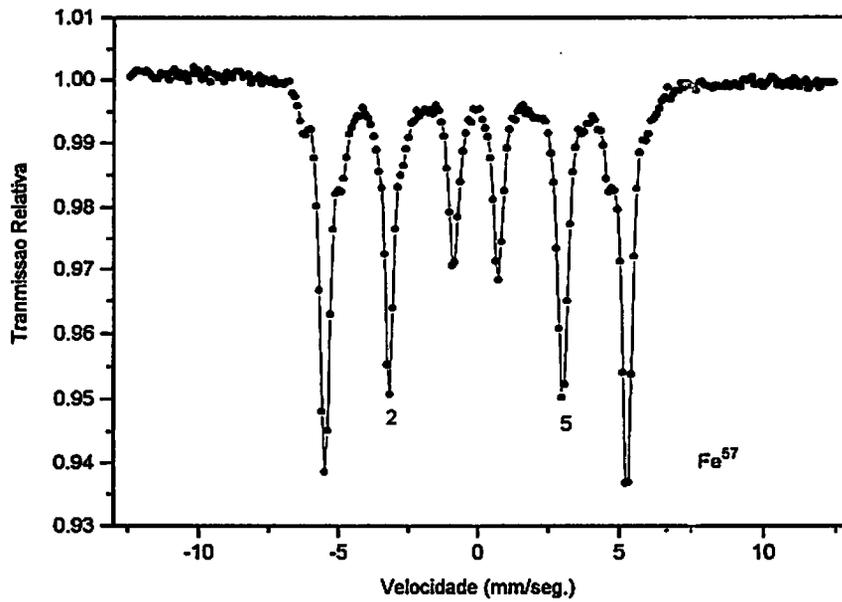


Figura B.2: *Espectro Mössbauer para o Fe metálico.*

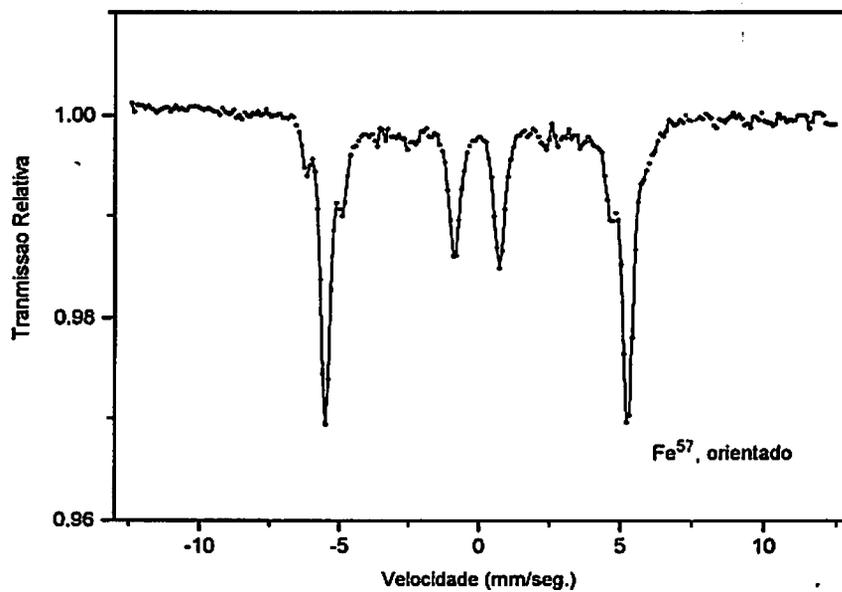


Figura B.3: *Espectro Mössbauer para o Fe metálico, orientado.*

Apêndice C

Programa para Análise Termomagnética

Neste apêndice apresentamos o programa que foi usado para controlar a interface do equipamento de Análise Termomagnética. A linguagem de programação utilizada foi o GWbasic.

```
10 '  
  
20 '  
30 *****PROGRAMA SUSCEPTIBILIDADE*****  
40 '  
50 '  
51 '  
52 '  
53 '  
54 '  
60 GOSUB 1000:REM INSTALA PLACA CONVERSOR A/D  
70 GOSUB 2000:REM APRESENTA O PROGRAMA  
80 CLS  
90 KEY OFF  
91 KEY 1, ""
```

92 KEY 2, ""
93 KEY 3, ""
94 KEY 4, ""
95 KEY 9, ""
96 KEY 10, ""
100 KEY 5, "ABORTA"
110 KEY 6, "INICIA"
120 KEY 7, "FIM":KEY 8, "ESCALA"
121 KEY ON
122 KEY(5) ON:KEY(6) ON: KEY(7) ON:KEY (8) ON
130 ON KEY(5) GOSUB 3000:REM ABORTA EXECUCAO
140 ON KEY(6) GOSUB 4000:REM REINICIA EXECUCAO
150 ON KEY(7) GOSUB 5000:REM FINALIZA EXECUCAO
151 ON KEY(8) GOSUB 6500:REM MUDANCA DE ESCALA LOCK-IN
160 GOSUB 6000:REM ENTRADA DE DADOS
161 ON TIMER(TEMPO%) GOSUB 500:REM ATUALIZA TABELA
162 TIMER ON
163 GOTO 163
500 '
501 '
502 '*****SUBROTINA ATUALIZA TABELA*****
503 '
504 '
510 GOSUB 7000:REM MEDIDA DE TEMPERATURA
520 GOSUB 8000:REM MEDIDA DO LOCKIN
530 PRINT #1, TEMPERATURA!;LOCKIN!

```

540 PRINT USING "####.# C"; TEMPERATURA!;
550 PRINT USING "##### V "; LOCKIN!
560 IF STS% i= 1 THEN PRINT STATUS$
570 RETURN

1000 '
1010 '
1020 '*****SUBROTINA INSTALA CONVERSOR A/D*****
1030 '
1040 '
1050 DEF SEG=0
1060 SG=256*PEEK(&H511)+PEEK(&H510)
1070 IEA=0
1080 SG=(32768!/16)+SG
1090 DEF SEG=SG
1100 BLOAD "IEA.COM" , 0
1110 STS%=NO%=AC%=FE%=TY%=PRG%=MED%=0
1120 MD%=1
1130 BA%=&H100
1140 DIM TE%(64)
1150 NT%=32
1160 CALL IEA(MD%,BA%,TE%,NT%,STS%)
1170 IF STS%=0 THEN 1190 ELSE 1180
1180 GOSUB 9000:REM TRATA STATUS
1190 RETURN

2000 '
2010 '

```

```

2020 *****APRESENTACAO DO PROGRAMA*****
2030 '
2040 '
2050 CLS:KEY OFF
2060 LOCATE 10,25
2070 PRINT "SISTEMA AUTOMATIZADO DE MEDIDA"
2071 LOCATE 11,25
2080 PRINT " DE SUSCETIBILIDADE MAGNETICA "
2090 LOCATE 20,2
2100 PRINT "VERSAO 1.0      September 92"
2110 FOR I=0 TO 10000:NEXT I
2120 RETURN
3000 '
3010 '
3020 *****SUBROTINA ABORTA*****
3030 '
3040 '
3050 TIMER OFF:CLS
3060 LOCATE 10,25
3070 PRINT "EXECUCAO ABORTADA"
3080 STOP
4000 '
4010 '
4020 *****SUBROTINA REINICIALIZA*****
4030 '
4040 '

```

```

4050 RUN
5000 '
5010 '
5020 '*****SUBROTINA FINAL FELIZ*****<***
5030 '
5040 '
5050 TIMER OFF:CLOSE
5060 CLS
5070 LOCATE 10,25
5080 PRINT "MEDIDA EXECUTADA COM SUCESSO"
5090 END
6000 '
6010 '
6020 '*****SUBROTINA ENTRADA DE DADOS*****
6030 '
6040 '
6050 CLS
6060 LOCATE 10,25
6070 INPUT "QUAL A DENOMINACAO DA AMOSTRA "; NOME$
6080 NOME$=NOME$ + ".DAT"
6090 OPEN NOME$ FOR OUTPUT AS #1
6100 GOSUB 6500:REM SELECAO DE ESCALAS DO LOCK-IN
6211 CLS
6212 'LOCATE 10,25
6213 'INPUT "QUAL O TIPO DE TERMOPAR (J,T,S)"; TY$
6214 'IF (TY$="S") OR (TY$="s") THEN TY%=S

```

```

6220 'IF (TY$="J") OR (TY$="j") THEN TY%=J
6230 'IF (TY$="T") OR (TY$="t") THEN TY%=T
6240 'CLS
6250 LOCATE 10,25
6260 INPUT "QUAL O INTERVALO DE AMOSTRAGEM (seg)"; TEMPO%
6270 CLS
6280 RETURN
6500 '
6501 '
6502 '*****SUBROTINA ESCALA LOCK-IN *****
6503 '
6504 '
6505 TIMER OFF:CLS
6506 LOCATE 5,20
6510 PRINT "SELECAO DO FUNDO DE ESCALA DO LOCK-IN "
6520 LOCATE 8,20
6530 INPUT "QUAL A FAIXA DE TENSAO (V,MV,mV,nV)";FAIXA$
6540 IF FAIXA$ = "V" THEN FATOR=10
6550 IF FAIXA$ = "MV" THEN FATOR=10000
6560 IF FAIXA$ = "mV" THEN FATOR=10000000#
6570 IF FAIXA$ = "nV" THEN FATOR=1E+10
6580 LOCATE 10,20
6590 INPUT "QUAL O FUNDO DE ESCALA (1,3,10,30,100,300)"; SCALE
6600 IF (SCALE% > 3) AND (FAIXA$ = "V") THEN 6500
6610 IF (SCALE% < 1) AND (SCALE% < 300) THEN 6500
6611 IF (SCALE% > 30) AND (FAIXA$ = "nV") THEN 6500

```

```

6620 CLS:TIMER ON:RETURN
7000 '
7010 '
7020 '*****SUBROTINA TEMPERATURA*****
7030 '
7040 '
7050 REM PROGRAMA ENTRADA 00 PARA TENSAO DC ATE 40mV
7060 MD%=5
7061 AC%=0
7062 FE%=3
7080 NO%=0
7090 CALL IEA(MD%,AC%,FE%,NO%,STS%)
7100 GOSUB 9000:REM TRATA STATUS
7101 FOR CT%=1 TO 10
7110 REM MEDINDO A ENTRADA 00
7120 MD%=12
7130 NO%=0
7140 MED%=0
7150 CALL IEA(MD%,X%,MED%,NO%,STS%)
7160 GOSUB 9000:REM TRATA STATUS
7161 X!=X!+MED
7162 NEXT CT
7163 X!=X!/1000 +1
7170  TEMPERATURA!=7.38371E-03*(X!)*(X!)*(X!)3 - .425356*(X!)*(X!) +
24.8181*(X!) + .700673
7171 X!=0

```

7180 RETURN
8000 '
8010 '
8020 *****SUBROTINA LOCK-IN*****
8030 '
8040 '
8050 REM PROGRAMA A ENTRADA 01 PARA TENSÃO DC DE ATÉ 4V
8060 MD
8070 AC
8080 FE
8090 NO
8100 CALL IEA(MD)
8110 GOSUB 9000:REM TRATA STATUS
8111 FOR CT
8120 REM MEDINDO A ENTRADA 01
8130 MD
8140 NO
8150 MED
8160 CALL IEA(MD)
8170 GOSUB 9000:REM TRATA STATUS
8171 MED!=MED!+MED
8172 NEXT CT
8173 MED!=MED!/10
8180 LOCKIN!=(MED!*SCALE%/FATOR)*10/4000
8181 MED!=0
8190 RETURN

```
9000 '
9010 '
9020 *****SUBROTINA TRATA STATUS*****
9030 '
9040 '
9050 IF STS%=0 THEN STATUS$="TUDO EM ORDEM ":GOTO 9150
9060 IF STS%=1 THEN STATUS$="ERRO NA PROGRAMACAO DA ENTRADA
":GOTO 9150
9070 IF STS%=2 THEN STATUS$="OVERFLOW NA MEDIDA ":GOTO 9150
9080 IF STS%=3 THEN STATUS$="UNDERFLOW NA MEDIDA ":GOTO 9150
9090 IF STS%=4 THEN STATUS$="DADOS DE ENTRADA FORA DOS LIMITES
":GOTO 9150
9100 IF STS%=5 THEN STATUS$="TIME-OUT NA MEDIDA ":GOTO 9150
9110 IF STS%=6 THEN STATUS$="SOFTWARE SEM CONDICoes PARA A ME-
DIDA":GOTO 9150
9120 IF STS%=7 THEN STATUS$="ENTRADA MAL DEFINIDA "
9150 IF STS%  $\neq$  1 THEN BEEP
9160 RETURN
```

Referências

- [1] Topics in Applied Physics, Vol. 5
Mössbauer Spectroscopy
Editor U. Gonser, Springer Verlag, 1975
- [2] Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry
Phyllip Gütlich, Rainer Link, and Alfred Trantwein Springer Verlag, 1978
- [3] Iron-Binary Phase Diagrams Ortud Kubaschewski Springer Verlag, 1982
- [4] Introduction To Magnetic Materials B. D. Cullity Addison-Wesley, 1972
- [5] Solid State Physics N. W. Ashcroft and N. D. Mermin International Edition, 1968
- [6] Buschow, K. H. J.: J. Less Common Met. 25(1971) 131
- [7] Gschneidner, K. A.; Verkad, M. E.: Selected Cerium Phase Diagrams. Rare Earth Inf. Center, Energy & Minerals Resources Res. Inst., Iowa State Univ., Sept 1974
- [8] Buschow, K. H. J.; van Wieringen, J. S.: Phys. Status Solidi 42(1970) 231
- [9] Gebhart, J. M.; Etter, D. E.; Tucker, P. A.: Conf. Preprints, 6th Rare Earth Res. Conf., Gatlinburg, Tenn. 1967, p 452
- [10] Wernick, J. H.; Geller, S.: Trans. Metall. Soc. AIME 218 (1960) 866
- [11] Mansey, R. C.; Raynor, G. V.; Harris, I. R.: J. Less Common Met. 14 (1968) 329
- [12] Terekhova, V. F.; Maslova, E. V.; Savitsky, Ye. M.: Russ. Metall. 6(1965) 50
- [13] Ray, A. E.: Proc. 5th Conf. Rare Earth Res., 1965, Gordon & Breach
- [14] Relações de Fases e Propriedades Magnéticas nos sistemas $Fe - R$ e $Fe - R - B$
($R = Nd, Pr$), tese de doutorado, F. A. O. Cabral, 1989

- [15] F. A. O. Cabral and S. Gama - Phase Coexistence and Coercivity in the Fe-Nd and Fe-Pr system - *J. Less-Common. Met.* 167(1990) 31-37.
- [16] Copeland, M. I.; Kato, H.; Proc. 2nd Conf. Rare Earth Res., New York: Gordon & Breach 1962, p 133.
- [17] A. E. RAY - The Crystal Structure of CeFe , PrFe , NdFe , SmFe - *Acta. Cryst.* (21), 426-430 (1966).
- [18] Q. JOHNSON, D. H. WOOD, G. S. SMITH and A. E. RAY - Refinement of a Th Zn Structure: Pr Fe - *Acta. Cryst. B*24, 274-276 (1968).
- [19] G. Schneidiner, F, J. G. Landgraf, V. Villas-Boas, G. H. Bezerra and F. P. Missell - New Stable Phase in the Binary Fe-Nd System - *Mat. Let.* 8, n 11, 12, 472-476 (1989).
- [20] J. M. Moreau, L. Paccard, J. P. Nozieres, F. P. Missell, G. Schneider and V. Villas-Boas - New Phase in the Nd-Fe System: Crystal Structure of Nd Fe - *J. Less-Common Met.* 163, 245-251 (1990).
- [21] J. F. CANNON, D. L. ROBERTSON and H. T. HALL - *Mat. Res. Bull.* 7, 5-12 (1972).
- [22] H. H. STADELMAIER, G. SCHNEIDER and M. ELLNER - A CaCu -Type Iron-Neodimium Phase Stabilized by Rapid Solidification - *J. Less-Common Met.* 115, L11-L14 (1986).
- [23] J. J. CROAT - Magnetic Hardening of Pr-Fe and Nd-Fe Alloys by Melt-Spinning - *J. Appl. Phys.* 53, (4), 3161-3169 (1982).

- [24] R. C. TAYLOR, T. R. McGUIRE, J. M. D. COEY and A. GANGULEE -Magnetic Properties of Amorphous Neodymium-Transition Metal Films - J. Appl. Phys. 49, (5), 2885-2893 (1978).
- [25] H. ALPERIN, W. R. GILLMOR, S. J. PICKART and J. J. RHYNE - Magnetization and Neutron Scattering Measurements on Amorphous NdFe - J. Appl. Phys. 49, 1958-1960 (1979).
- [26] G. Schneider, F. J. G. Landgraf, V. Villas-Boas, G. H. Bezerra, E. P. Missel and A. E. Ray - New Stable Phase in The Binary Fe-Nd System- J. Less-Common Met., 8(1989) 472-476
- [27] K. Kumar - $RETM_5$ and RE_2TM_{17} Permanent magnets development- J. Appl. Phys. 63 (6), 1988, R13-R57.
- [28] K H J Buschow - The Samarium-Iron System J. Less-Common Metals, 25(1971) 131-134.
- [29] H. Sun, J M D Coey, Y Otani and D P f Hurley - Magnetic properties of a new series of rare-earth iron nitrides: $R_2Fe_{17}N_y$ ($y = 2.6$) J. Phys.: Condens. Matter 2.
- [30] Bo-Ping Hu-Shuo Li, H. Sun, J F Lawler and J M D Coey - Spin Reorientation Transeions in $R_2Fe_{17}N_3$ - ; R = Er, Tm Solid State Communications, Vol. 76, No. 5, pp. 587-590, 1990.
- [31] K Schnitzke, L Schultz, J Wecker, and M Katter - Sm-Fe-Ti Magnets with room-temperature coercivities above 50 KOe Apple. Phys. Lett. 56 (6), 5 February 1990.
- [32] J M D Coey and H. Sun - Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia Jornal of Magnetism and Magnetic Materials 87(1990) L251-254

- [33] Y Otani, D P F Hurley, H. Sun, and J M D Coey - Magnetic properties of a new family of ternary rare-earth iron nitrides $R_2Fe_{17}N_3$ - (invited) J Appl Phys. 69(8) 15 April 1991.
- [34] K H J Buschow, R Coehoorn, D B de Mooij, K de Waard and T H Jacobs - Structure and magnetic properties of $R_2Fe_{17}N_x$ compounds Journal of Magnetism and Magnetic Materials 92(1990) L35-L38.
- [35] M Katter, J Wecker, L Schultz - Magnetocrystalline anisotropy of $Sm_2Fe_{17}N_2$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 92(1990) L14-L18.
- [36] K Schnitzke, L Schultz, J Wecker, and M Katter - High coercivity in $Sm_2Fe_{17}N_x$ magnets. Appl. Phys. Lett. 57 (26), 24 December 1990.
- [37] G. Zouganelis, M. Anagnostou, D. Niarchos - Mössbauer and Magnetic studies of the $R_2Fe_{17}N_x$ (R = Lu, Sm) intermetallic compounds- Sol. St. Comm., 77(1991), 11-16.
- [38] . J M D Coey, J F Lawler, H. Sun, and J E M Allan - Nitrogenation of R_2Fe_{17} compounds: R=rare earth. J Appl Phys. 69(5) 1 March 1991.
- [39] T W Capehart, R K Mishra, and F E Pinkerton - $Sm_2Fe_{17}N_x$: Site and valence of the interstitial nitrogen. J Appl Phhys. 69(8) 15 April 1991.
- [40] R Coehoorn C J M Denissen, and R Eppenga - Calculation of hyperfine fields in binary Y-Fe compounds and in $Y_2Fe_{14}B$ J Appl Phhys. 69(8) 15 April 1991.
- [41] G. J long, O A Pringle, and G K Marasinghe - A Mössbauer-effect study of a series of $R_2Fe_{14}C$ hard magnetic materials.
- [42] S S Jaswal, W B Yelon, G C Hadjipanays, Y Z Wang, and D J Sellmyer - Electronic and Magnetic Structures of the Rare-Earth Compounds: $R_2Fe_{17}N$. The American Physical Society, 1991.

- [43] Y Z Wang and G C Hadjipanayis - Effect of nitrogen on the structural and magnetic properties of intermetallic compounds with the $Th_{17}Mn_2$ structure. J Appl Phys. 70(10) 15 November 1991.
- [44] X C Kou and R Grossinger, X Li, J P Liu, and F R de Boer, M Katter, J Wecker and L Schultz, T H Jacobs, K H J Buschow J Appl Phys. 70(10) 15 November 1991.
- [45] Y. Yang, X. Zhang, L. Kong, and Qi Pan, J. Yang, Y. Ding, Bai-shengZhang, Chuntang Ye, and Lan Jin. J Appl Phys. 70(10) 15 November 1991.
- [46] A Fukuno, C Ishizaka, and T Yoneyama - Large particle size $Sm_2Fe_{17}N$ compounds by hydrogen treatment. J Appl Phys. 70(10) 15 November 1991.
- [47] M Q Huang, Y Z. K. Miller, J M Elbicki, and S G Sankar - Magnetism of $(Sm, R)_2Fe_{17}N_y$ (R=Y, Tb or mischmetal). J Appl Phys. 70(10) 15 November 1991.
- [48] M Q Huang, L Y Zhang, B M Ma, Y Zheng, J M Elbicki, W E Wallace and S G Sankar - Metal-boded $Sm_2Fe_{17}N$ -type magnets - J Appl Phys. 70(10) 15 November 1991.
- [49] M Rosemberg and R J zhou - Fe-hyperfine fields and magnetics anisotropy of $Sm_2Fe_{17}N_x$ interstitials with nitrogen concentracions - Comunicação Interna DC-08
- [50] M Katter, J Wecker, C Kuhrt, L Schultz - Magnetic properties and thermal stability of $Sm_2Fe_{17}N_x$ with intermediate nitrogen concentrations. Journal of Magnetism and Magnetism Materials 117(1992)419-427.
- [51] R Coehoorn and G H O Daalderop - Magnetocrystalline anisotropy in new magnetic materials. Journal of Magnetism and Magnetism Materials 104-107(1992)1081-1085.

- [52] P C M Gebbens, A A Moolenaar, T H Jacobs and K H J Buschow - R_2Fe_{17} and $R_2Fe_{17}N_x$ compounds studied by means of Fe, Er and Tm Mossbauer spectroscopy. Journal of Magnetism and Magnetism Materials 104-107(1992)113-114.
- [53] O A Pringle, Gary J Long, F Grandjean and K H J Buschow - A Mossbauer effect study of Nd_2Fe_{17} and $Nd_2Fe_{17}N_{2.6}$. Journal of Magnetism and Magnetism Materials 104-107(1992)1123-1125.
- [54] W E Wallace and M Q Huang - Magnetism of Intermetallic Nitrides: A Review IEEE Transactions on Magnetism, vol.28 N05, 1992.
- [55] J M D Coey, R Skomski, and S Wirth - Gas phase interstitial modification of rare-earth intermetallics. IEEE Transactions on Magnetism, vol.28 No.5, 1992.
- [56] T Iriyama, K Kobayashi, N Imaoka, T Fekeda - Effect of nitrogen content on magnetic properties of $Sm_2Fe_{17}N_x$ ($0 \leq x \leq 6$). IEEE Transactions on Magnetism, vol.28 N05, 1992.
- [57] W. B Yelon, G. C Hadjipanayis - Neutron diffraction studies of rare earth transition metal nitrides. IEEE Transactions on Magnetism, vol.28 N05, 1992.
- [58] F E Pinkerton and C D Fuerst - Magnetically hard $Sm_2Fe_{17}N_x$ prepared by nitriding melt-spun ribbons. Appl Phys Lett 60(20), 1992.
- [59] C Huhrt, M Katter, J Wecker, K Schnitzke and L Schultz - Mechanically alloyed and gas-phase carbonated highly coercive $Sm_2Fe_{17}C_x$. Appl Phys Lett 60(16), 1992.
- [60] S S Jaswal - Electronic structure and magnetism properties of $R_2Fe_{17}N_x$. IEEE Transactions on Magnetism, vol.28 N05, 1992.
- [61] Y. Yang, Qi Pan and X. Zheng - Magnetic properties of $R_2Fe_{17}CN_x$. J Appl Phys. 72(7), 1991.

- [62] C C Colucci, S Gama and F A O Cabral - Nitrogen diffusion patterns on RE_2Fe_{17} compounds R=Pr, Nd, Sm and Gd. IEEE Transactions on Magnetism, vol.28 N05, 1992.
- [63] J Deportes B Kebe and R Lemaire - Hiperfine field anisotropy in RE-Fe compounds. Journal of Magnetism and Magnetism Materials 54-57(1986)1089-1090.
- [64] C. N Chistodoulou and T. Takeshita - Sm_2Fe_{17} -nitrid-bases permanent magnets produced by rapid solidification. Journal of Alloys and compounds, 196(1993)161-164.
- [65] R Skomski and J M D Coey - Nitrogen difussion in Sm_2Fe_{17} and local elastic and magnetic properties. J Appls Phys. 73(11), 1993.
- [66] H - H Uchida, H Uchida, T Yanagisawa, S Kise, T Suzuki, Y Matsumura, U Koike K Kamada, T Kurino and H Kaneko - Reaction Kinetics of N_2 absorption by Sm_2Fe_{17} . Journal of Alloys and compounds, 196(1993)71-74.