UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Novos Materiais Magnéticos para Ímãs de Alta Performance

Regina Keiko Murakami

Orientadores:

Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg
Profa. Dra. Valquíria Villas Boas

Tese de doutorado apresentada
ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor
em Ciências

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg - Orientador (IFUSP)
Prof. Dr. Augusto C. Neiva (EPUSP-Eng. Química)
Prof. Dr. Frank P. Missell (UCS)
Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Jr. (IPEN)
Profa. Dra. Vitória M.T. de Souza Barthem (UFRJ)

São Paulo
2005

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Murakami, Regina Keiko

Novos Materiais Magnéticos para Imãs de Alta
Performance. São Paulo, 2005.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Materiais Magnéticos;
2. Materiais Nanoestruturados;
3. Magnetismo;
4. Ferromagnetismo.

USP/IF/SBI-075/2005

“Exige muito de ti e espera pouco dos outros”

pois

*“O homem de bem exige tudo de si próprio;
o homem medíocre espera tudo dos outros.”*

K'ung Futsu

Dedico este trabalho a meu pai,
Sr. Hashiro Murakami (in memorian)
e a minha mãe, *Sra. Tuyako Kubota Murakami*

Agradecimentos

Confesso que entrei em pânico quando sentei-me para escrever este pedaço da tese: a lista é enorme! Creio que não vou poder lembrar de todos e de tudo que fizeram por mim... mas como uma das pessoas a quem quero agradecer ficou muito bravo em não achar esta seção em minha tese, se quero matner minha saúde é melhor que eu escreva algo sobre o assunto.

A ordem não indica importância, nem o tanto que eu falo indica o quão importante. Todos são igualmente importantes para eu ter conseguido chegar até aqui.

Primeiro gostaria de agradecer ao apoio financeiro da FAPESP, assim como o apoio logístico que me foi oferecido através da figura do assessor que me avaliou. Meu obrigado a este professor desconhecido que com suas sugestões e críticas conseguiu me ajudar de forma decisiva em uma etapa crítica de meu trabalho

Meu obrigado de coração aos meus orientadores, Prof. Hercílio Rechenberg e Profa. Valquíria Villas-Boas. Ambos acreditaram em mim (Mais que eu mesma) e me deram uns croques na minha cabeça dura até que eu aprendesse a aceitar meu próprio valor. Em especial, muito obrigada, Valquíria. Por sempre ficar mais preocupada comigo do que eu mesma, por estar sempre a meu lado sempre, mesmo estando fisicamente longe, e por me fazer perceber o ouro, quando eu achava que tinha lodo nas minhas mãos.

Obrigada aos professores Frank Missell, Augusto Neiva, pelo incentivo, pelos conselhos, pelas explicações, enfim, por tudo! Ao professor Daniel Cornejo pelo apoio e discussões, com exceção dos cafés (pois vicia e me dá enxaqueca quando não tomo).

Pessoal do LMM, valeu! Sérgio, Marcelo, Renato, Marco Antônio, Paulo... sem vocês para dar uma força, meus esforços teriam de ser no mínimo triplicados.

Companheiros de estudo, de bandejão, e de pânico com prazos finais, a todos vocês minha gratidão por tornar o mundo mais divertido e interessante.

Amigos de todas as partes e eras, muito obrigada pelas palavras de incentivo, pelas broncas, pelos risos, e minutos de silêncio. A vida têm um sabor especial com seu simples existir.

Agradeço imensamente ao apoio e carinho de minha família: minha mãe dona Luciana Tuyako que não entendia muito o que eu fazia, mas compreendeu que era-me importante, aos meus irmãos Emilia e Tiago por darem uma força nos momentos finais e atribulados de minha defesa.

E obrigada, Maurício. Por ser quem és e me amar do jeito que sou.

R.K.MK.
Outubro 2005

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver novos materiais magnéticos para ímãs de alta performance. Duas classes de materiais foram estudadas: materiais a base de $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,MT})_{17}$, onde MT é um metal de transição, e materiais nanocristalinos a base de $(\text{Nd,Pr})\text{FeB}$ com adições de TiC.

As ligas $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,MT})_{17}$ foram preparadas por fusão em forno de arco e posteriormente foram tratadas termicamente por longos períodos (no mínimo 30 dias). Tentamos melhorar as propriedades magnéticas por meio de substituições químicas (Ti, Co, Mn, etc.) e/ou por introdução intersticial de deutério ou nitrogênio. As amostras foram caracterizadas via análise termomagnética (TMA), magnetometria de baixas temperaturas, difração de raios X e de nêutrons, e espectroscopia Mössbauer. Os principais resultados foram: a) aumento de T_c de até 70°C ; b) localização dos átomos de deutério na rede cristalina.

Ligas de (Nd,Pr) com adição de TiC foram preparadas por fusão de arco, sendo processadas via “melt spinning” e passando por tratamentos térmicos variados. Os promissores resultados na literatura para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{TiC}$ foram obtidos também para $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{TiC}$, mas não para os sistemas compostos pela fase ϕ e Fe_3B com TiC. Porém, bons resultados foram obtidos em sistemas compostos pelas fases ϕ e $\alpha\text{-Fe}$, com aumento de até 30% nos valores de campo coercivo H_c e aumentos de até 15% de $(\text{BH})_{\text{max}}$.

ABSTRACT

The aim of the present work was to develop new improved magnetic materials suitable for permanent magnets. Two kinds of materials were studied: $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,MT})_{17}$ based materials, where MT is a transition metal and, $(\text{Nd,Pr})\text{FeB}$ nanocrystalline materials (exchange spring magnets) with TiC additions.

The 5:17 alloys were melted in an arc melting furnace followed by a long annealing (at least 30 days). We tried to improve the magnetic properties by means of chemical substitutions (Ti, Co, Mn, etc.) and/or by addition of interstitial atoms of deuterium or nitrogen. The samples were characterized by means of thermomagnetic analysis (TMA), low temperature magnetometry, X ray and neutron diffraction, and Mössbauer spectroscopy. The main results were: a) increase of T_c temperature (up to 70°C) and; b) determination of interstitial sites for deuterium.

$(\text{Nd,Pr})\text{FeB}$ alloys with TiC additions were melted in an arc melting furnace, being processed in a melt spinner system. After the samples were heat treated at different temperatures. The promising literature results for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{TiC}$ were also obtained for $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{TiC}$, but not for systems composed by $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and Fe_3B phases with TiC additions. However, good results were obtained in systems composed by $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\alpha\text{-Fe}$ with TiC additions, with 30% increase on coercive field values H_c , and 15% increase on $(\text{BH})_{\text{max}}$.

Sumário

I	Revisão Teórica e Métodos Experimentais	11
1	Introdução	13
2	Revisão Teórica	17
2.1	Ímãs permanentes	17
2.2	Os ímãs de alta performance	23
2.2.1	SmCo ₅	23
2.2.2	Sm ₂ Co ₁₇	24
2.2.3	NdFeB	25
2.3	Avanços e novos ímãs de alta performance	29
2.3.1	Ímãs SmFeN	29
2.3.2	Ímãs nanocristalinos	31
3	Métodos Experimentais	35
3.1	Confecção das amostras	36
3.1.1	Obtenção de ligas em forno de arco voltaico	36
3.1.2	Técnica de resfriamento rápido - “melt-spinning”	38
3.1.3	Tratamento térmico - forno resistivo	41
3.1.4	Sistema para adição de hidrogênio/deutério	42
3.2	Caracterização dos materiais	43
3.2.1	Difração de raios X	43

3.2.2	Análise térmica diferencial	44
3.2.3	Magnetometria a T_{amb} e acima de T_{amb}	45
3.2.4	Magnetometria a baixas temperaturas	47
3.2.5	Magnetômetro SQUID	48
3.2.6	Medidas de grandezas magnéticas em função de T	49
3.2.7	Difração de nêutrons	53
3.2.8	Método de Rietveld	55
3.2.9	Espectroscopia Mössbauer	56
II	Resultados e Conclusões	59
4	Composto Nd_5Fe_{17}	61
4.1	Obtenção da liga precursora	61
4.1.1	Cálculo da estequiometria através da massa da liga	62
4.1.2	Caracterização semi-quantitativa via análise EDX	64
4.1.3	Tratamento Térmico para a obtenção da fase 5:17	66
4.1.4	Adição de deutério	67
4.1.5	Adição de nitrogênio	68
4.2	Caracterização dos compostos	71
4.3	Fase 5:17 com deutério	78
4.3.1	Medidas de Magnetização de Saturação	80
4.3.2	Espectroscopia Mössbauer	83
4.3.3	Medidas de difração de raios X e nêutrons	86
4.4	Material Nitrogenado	92
4.5	Resumo dos resultados deste capítulo	94
5	Compostos Nanocristalinos	95
5.1	Sistema estequiométrico $Pr_2Fe_{14}B + 3\% TiC$ (fase ϕ)	99
5.2	Sistema $(Nd,Pr)_4Fe_{78}B_{18}$ (fases $\phi + Fe_3B$)	100

5.3	Sistemas $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$	114
5.4	Formação de Fases	127
5.4.1	Papel da adição de TiC sobre a formação das fases	128
5.4.2	Efeito da substituição de Nd por Pr	130
5.4.3	Possível não-formação de TiC a partir de C ou Ti	130
5.4.4	Diagrama de fase	131
5.5	Resumo dos resultados apresentados neste capítulo	133
6	Conclusões	135

Lista de Tabelas

1.1	Valores e quantidades negociadas de ímãs de NdFeB e ferrite[1]. . .	14
4.1	Amostras confeccionadas com base na fase Nd ₅ Fe ₁₇	63
4.2	Padrões utilizados para análise semi-quantitativa via EDX.	64
4.3	Resultados da análise via EDX.	65
4.4	Identificação das amostras para inserção de deutério.	67
4.5	Cálculos de pressão para inserção de deutério.	68
4.6	Medidas de T _c das amostras com composição básica Nd ₅ Fe ₁₇	74
4.7	Valores para os compostos 5:17 obtidos através da análise Rietveld dos dados de difração de raios X.	87
4.8	Valores para os compostos 5:17 obtidos via Método de Rietveld. . .	90
4.9	Medidas de T _c das amostras Nd _{3,5} Sm _{1,5} Fe _{16,15} Ti _{0,85} nitrogenadas. .	93
5.1	Tabela com os valores de H _c e BH _{max} das ligas Pr ₄ Fe ₇₈ B ₁₈ com adições graduais de TiC.	102
5.2	Valores de campo coercivo e produto energético máximo para as ligas (Nd _x Pr _{1-x}) ₄ Fe ₇₈ B ₁₈ + 3% TiC.	104
5.3	Espectroscopia Mössbauer e ajuste Rietveld do difratograma de raios X, para o material Pr ₄ Fe ₇₈ B ₁₈	106
5.4	Valores obtidos com o ajuste empírico dos ciclos de histerese. . . .	110
5.5	Estimativa de porcentagens de fases ϕ e Fe- α /Fe ₃ B, a partir de hipótese.	113

5.6	Valores para a H_c e BH_{max} para diferentes velocidades da roda utilizadas na confecção das amostras.	117
5.7	Valores do refinamento Mössbauer para materiais nanocompositos $(Nd_xPr_{1-x})_{9,5}Fe_{84,5}B_6$ onde x varia de 0 a 1	123
5.8	Valores obtidos pelo ajuste Rietveld dos dados de difração de raios X da liga $Pr_{9,5}Fe_{84,5}B_6 + 3\% TiC$	124

Lista de Figuras

2.1	Quadrante de desmagnetização de um ímã permanente e variação do produto energético BH em função do campo.	18
2.2	Razão coercividade H_c pelo campo de nucleação teórico.	19
2.3	a) Curva de histerese característica de um ímã ideal e (b) Gráfico de indução magnética em função do campo. [2].	20
2.4	(a) Magnetização em função do campo magnético e (b) indução magnética em função do campo magnético [3].	21
2.5	(a) Cicle de histerese de ímã não-ideal. (b) derivada da magnetização em função do campo magnético.	22
2.6	Célula tetragonal do composto $Nd_2Fe_{14}B$ (fase ϕ) [4].	26
3.1	(a) Esquema do forno de arco voltaico (b) detalhe do forno	36
3.2	Foto do “Melt-Spinner II”.	39
3.3	Esquema da roda de “melt spinning”.	40
3.4	Esquema do forno resistivo.	41
3.5	Sistema para inserção de átomos de deutério.	42
3.6	Diagrama do analisador térmico diferencial.	45
3.7	Esquema do equipamento utilizado nos ensaios magnéticos $T \geq T_{amb}$	46
3.8	Esquema do MAV e da bobina supercondutora	47
3.9	Exemplo de curva $M(T)$	50
3.10	(a) Esquema e (b) foto do aparelho de análise termo-magética (TMA)	51

3.11	Esquema de funcionamento de um difratômetro de nêutrons.	53
3.12	Esquema do espectrômetro Mössbauer do LMM.	57
4.1	Medidas de T_c via TMA das amostras do segundo lote.	72
4.2	Medidas de T_c via TMA das amostras do terceiro lote.	73
4.3	Evolução da formação da fase 5:17 em amostras com Sm-Ti.	76
4.4	Dados termomagnéticos da amostra 20, tratada por 32 dias.	77
4.5	Medidas de T_c do $Nd_5Fe_{17}D_{13,9}$ (a) no magnetômetro de amostra vibrante (b) no TMA.	78
4.6	Medidas de T_c do $Nd_{3,5}Sm_{1,5}Fe_{16,15}Ti_{0,85}D_{13,9}$ (a) no magnetômetro de amostra vibrante (b) no TMA.	79
4.7	Medidas $M \times H$ do material $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}D_{14}$, medido a 300K.	80
4.8	Ajuste de função polinomial aos dados experimentais $(\mu_0 M, (1/H))$ para obtenção dos valores de M_s	81
4.9	Medidas $(\mu_0 M_s)$ das amostras com composição básica Nd_5Fe_{17} a diferentes temperaturas.	82
4.10	Espectros Mössbauer dos compostos (a) $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}$ e (b) $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}D_{14}$	84
4.11	Espectros Mössbauer dos compostos (a) Nd_5Fe_{17} [5], (b) $Nd_5Fe_{17}H_x$ [6].	85
4.12	Difratograma de raios X das ligas de composição básica Nd_5Fe_{17}	88
4.13	(a) Plano basal do composto Nd_5Fe_{17} [7]; (b) plano basal do composto $Nd_5Fe_{17}D_{15,5}$	91
4.14	Curva de magnetização em função da temperatura da amostra tratada a 350 °C/6h.	92
5.1	Análise térmica diferencial das ligas (a) $Pr_2Fe_{14}B + 3\% TiC$ e (b) $Pr_8Fe_{86}B_6 + 3\% TiC$	97
5.2	Análise térmica diferencial da liga $Pr_4Fe_{78}B_{18} + 3\% TiC$	98

5.3	Ciclo de histerese da liga $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 3\% \text{ TiC}$ tratado por 3 minutos a 700°C	99
5.4	Medida de temperatura de Curie do material $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 3\% \text{ TiC}$. As transições correspondem a fase ϕ (300°C) e a $\text{Fe-}\alpha$ (770°C). . . .	100
5.5	Difratograma de raios X para a fita ‘as-cast’ de $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{ TiC}$, obtida via “melt spinning”.	101
5.6	Ciclos de histerese das amostras (a) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ [8], (b) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 0,5\% \text{ TiC}$, (c) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 1\% \text{ TiC}$ e (d) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{ TiC}$. .	103
5.7	Evolução das curvas de histerese do sistema $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{ TiC}$	105
5.8	Análise estrutural do material $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{ TiC}$ por (a) difração de raios X com ajuste Rietveld e (b) espectro Mössbauer.	108
5.9	(a) Difração de raios X e (b) espectro Mössbauer da liga $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{ TiC}$, tratada a (a) $720^\circ\text{C}/3\text{min}$	109
5.10	Resultado do modelo empírico aplicado aos ciclos de histerese das amostras com 100 e 50% Nd.	111
5.11	Difratogramas de raios X para fitas ‘as-cast’ obtidas via “melt spinning” (a) da liga $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$, ejetada a 20m/s e (b) da liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$, ejetada a 20m/s.	114
5.12	Histereses do material $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$. (a) tratado a $750^\circ\text{C}/1 \text{ min}$ e (b) tratado a $660^\circ\text{C}/3 \text{ min}$	115
5.13	Medidas de magnetização em função do campo aplicado de algumas fitas ‘as-cast’ da liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$	117
5.14	Medidas de magnetização em função do campo de fitas “as-cast” da liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$ produzidas com diversas velocidades via ‘melt spinning’: (a) 15 m/s, (b) 20 m/s (c) 25 m/s e (d) 30 m/s. . .	118
5.15	Valores de H_c e de BH_{max} do material $(\text{Pr}_{x/100}\text{Nd}_{1-x/100})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$, onde x varia de 0 a 100 % de praseodímio.	119

5.16	Difratogramas de raios X dos compostos $(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, onde x varia de 0 a 0,75 (2 horas de aquisição), e medição mais detalhada do composto $x = 1$ (13 horas de aquisição).	121
5.17	Espectros Mössbauer dos compostos $(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, onde x varia de 0 a 1.	122
5.18	Medidas em $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$: (a) difratograma de raios X (ajuste por método de Rietveld (b) espectro Mössbauer (dados e refinamento).	125
5.19	Composições das amostras estudadas, de amostras da literatura e das fases envolvidas, sem considerar a presença de TiC.	127
5.20	Acima em destaque: gráfico da análise térmica diferencial (ATD) da amostra $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 1\% \text{TiC}$ amorfa. Abaixo, ampliação da região de 600°C , para comparação dos dados de ATD da amostra (a) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ [8] e (b) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 1\% \text{TiC}$	129
5.21	Diagrama Fe-B, segundo Massalski e colaboradores [9].	131
5.22	Exemplo de seção politérmica: Nd-Fe-B, segundo Matsuura e colaboradores [10]. Diagrama modificado retirado do trabalho do dr. Neiva [11].	132

Parte I

Revisão Teórica e Métodos Experimentais

Capítulo 1

Introdução

Ímãs permanentes são indispensáveis na vida moderna, presentes no mundo em diversas aplicações. Eles são componentes de vários dispositivos elétricos e eletrônicos, assim como também são usados em uma larga faixa de aplicações industriais, em equipamentos médicos e em controles de medida e regulação. São essenciais nestes dispositivos por armazenar energia e por colocar esta energia à disposição através de um campo magnético estático. As aplicações principais envolvem a conversão de energia mecânica em elétrica (e vice-versa), ou como fonte de campo magnetizante sobre objetos ferromagneticamente moles. As aplicações para materiais magnéticos permanentes na tecnologia de informática crescem a cada dia, sendo um dos exemplos mais importantes, os cabeçotes das unidades de disco rígido dos computadores.

Com essa ampla gama de aplicações, cujo potencial mercadológico mundial para 2010 está estimado em US\$ 12 bilhões (ou seja, um valor 5 vezes maior que o valor estimado para 1990)[1], há um contínuo esforço dos pesquisadores da área na busca de materiais magnéticos adequados à fabricação de ímãs permanentes com as mais variadas propriedades.

A escolha de um dado material para uma certa aplicação depende de vários fatores. Existe um balanço entre as propriedades magnéticas e o custo, de forma

Tabela 1.1: Valores e quantidades negociadas de ímãs de NdFeB e ferrite[1].

Ano	NdFeB		Ferrites	
	US\$	Toneladas	US\$	Toneladas
1990	370 milhões	2 mil	1 bilhão	290 mil
2000	2 bilhões	19 mil	2 bilhões	460 mil
2005	3 bilhões	41 mil	2,8 bilhões	620 mil

que nem sempre para uma dada aplicação o ímã permanente a ser utilizado será um ímã com propriedades excepcionais, se houver similar mais em conta. De qualquer forma, todos os materiais adequados à fabricação de ímãs permanentes desenvolvidos no século XX têm tido um lugar garantido no mercado, com destaque para as ferrites, cujo custo é consideravelmente baixo, e os ímãs de alta performance à base de SmCo_5 e de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A tabela 1.1 ilustra a importância crescente dos novos materiais do tipo NdFeB, ao lado da demanda de materiais convencionais como ferrites.

Podemos observar pela tabela que a comercialização de ímãs do tipo NdFeB (cuja produção industrial ocorreu quase que imediatamente após a sua primeira aparição) apresenta um rápido crescimento. Este crescimento ocorreu à medida em que novos estudos ampliaram a faixa de aplicações, como por exemplo o aumento da faixa de temperaturas onde o ímã é operacional atingindo níveis hoje que não eram possíveis quando de sua descoberta [12],

Nos dias atuais sua comercialização se não alcança em volume, rivaliza em termos econômicos com as ferritas.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver novos materiais magnéticos para ímãs de alta performance. Duas classes de materiais foram estudadas: materiais a base de $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe, MT})_{17}$ (MT = metal de transição), e o material nanocristalino a base de RFeB (terra rara $\text{R} = \text{Nd, Pr}$). Os métodos de preparação desses dois materiais são bastante distintos, mas a caracterização magnética e

estrutural às quais os mesmos foram submetidos são semelhantes e incluíram: medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e em função da temperatura, análise térmica diferencial, difração de raios X, difração de nêutrons, espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura (microsonda).

Este trabalho está dividido em 2 partes. A primeira parte refere-se ao panorama geral da pesquisa e revisão teórica dos ímãs permanentes (capítulos 1 e 2), bem como a exposição dos métodos experimentais empregados para a caracterização dos materiais estudados neste doutorado. A segunda parte refere-se ao resultados deste trabalho: o capítulo 4 refere-se aos achados do composto R_5Fe_{17} , enquanto que o capítulo 5 aos dos nanocristalinos RFeB, finalizando com as conclusões no capítulo 6 e a bibliografia.

Capítulo 2

Revisão Teórica

2.1 Ímãs permanentes

Um ímã permanente é um dispositivo utilizado para criar um campo magnético estável em uma certa região do espaço. O uso de ímãs, na forma de magnetita, tem sua origem tão antiga quanto a dinastia Han na China por volta dos séculos II ou III AC, sendo que a principal aplicação se deu nas navegações. Podemos dizer que os ímãs permanentes são uma importante componente da tecnologia moderna, sendo amplamente usados em motores elétricos, carros, geradores, dispositivos de medida e controle, aparelhos acústicos (alto-falantes), aplicações para medicina (tal como dispositivos para ressonância magnética nuclear, marcapasso), etc.

O progresso dos materiais utilizados na confecção dos ímãs permanentes está diretamente e amplamente ligado a um crescente entendimento dos fenômenos físicos responsáveis pelas propriedades dos ímãs permanentes. Uma importante distinção é feita entre as propriedades magnéticas intrínsecas e extrínsecas dos ímãs permanentes. Propriedades intrínsecas são as propriedades da fase magnética principal de um ímã que são independentes da microestrutura da amostra. As propriedades intrínsecas são a ordem ferro ou ferrimagnética, a magnetização de saturação M_s , a temperatura de Curie T_c e a anisotropia magnética. Por outro lado, propriedades

extrínsecas são aquelas criticamente dependentes da microestrutura da amostra e da orientação dos grãos, e incluem a indução remanente B_r e o campo coercivo H_c . Vale a pena mencionar que existe uma importante ligação entre as propriedades intrínsecas e extrínsecas, como por exemplo: a ordem magnética é responsável pela indução remanente, enquanto a anisotropia magnética dá origem à coercividade.

Figura 2.1: Quadrante de desmagnetização de um ímã permanente típico e a variação do produto energético BH como função do campo desmagnetizante.[3]. A linha base fornece a diagonal do retângulo de lados B e H .

Como os ímãs permanentes são essencialmente corpos para armazenar energia, a mais importante figura de mérito para um ímã permanente é a medida da máxima energia magnética armazenada por unidade de volume. Esta grandeza é denominada produto energético máximo $(BH)_{max}$ e é definida como o retângulo de maior área inscrito no segundo quadrante da curva de histerese, representada em um gráfico B em função de H . Na figura 2.1, apresentamos o segundo quadrante de uma curva de histerese associada a um ímã permanente, onde estão representados o $(BH)_{max}$, o campo coercivo H_c e a indução remanente B_r . O produto energético máximo (em geral chamado simplesmente de produto energético) é inversamente proporcional ao volume do material magnético necessário para produzir um determinado campo magnético em uma certa região do espaço mesmo após a remoção do campo magnetizante [13, 14]. As unidades usuais para $(BH)_{max}$ são megagauss-oersteds (MGOe) no CGS e kilojoules por metro cúbico (kJ/m^3) no SI.

Figura 2.2: Razão coercividade H_c pelo campo de nucleação teórico $H_n = 2K_1/J_s^a$ para ímãs permanentes desenvolvidos entre 1950 e 1988. A linha pontilhada indica ímãs de laboratório e a linha cheia os ímãs comerciais. [15]

^aCampo de nucleação é o campo necessário para a nucleação de uma parede de domínio. No limite teórico, ou seja, quando o volume de material com anisotropia K_1 e magnetização de saturação M_s local é igual ao do material como um todo, este campo aproxima-se do valor de campo de anisotropia, ou seja $H_n \cong H_a = 2K_1/J_s$

Além do produto energético máximo, uma segunda figura de mérito para um ímã permanente é o seu campo coercivo H_c . A coercividade caracteriza a capacidade de um material ferromagnético saturado de resistir à sua desmagnetização. Assim, quanto maior o campo coercivo do material mais atraente este material se torna para a utilização como um ímã permanente. Sabemos que o campo coercivo é determinado pela anisotropia magnética. Stoner e Wohlfarth estudando a inversão da magnetização em monodomínios uniaxiais mostraram que o máximo valor que o campo coercivo pode alcançar é numericamente igual ao valor do campo de anisotropia H_A [16]. Contudo, assim como o produto energético máximo, o campo coercivo é uma propriedade extrínseca que depende da microestrutura do material, ou seja, das inúmeras variáveis presentes no processo de fabricação de um ímã permanente. E o que se observa é que em todas as famílias de ímãs permanentes até hoje estudadas, a coercividade é sempre menor do que H_A (vide figura 2.2) [15]. Até o momento, os materiais que conseguem aproximar-se dos valores previstos por

Stoner-Wohlfarth resultaram em materiais sem grande apelo mercadológico[17].

Como dissemos no parágrafo anterior, a resistência à desmagnetização de um ímã permanente está relacionada ao campo de anisotropia do material. Este resultado ideal é obtido através da minimização de energia magnetocristalina do material. Observando a curva magnética característica de um ímã ideal (figura 2.3 a), temos que a coercividade intrínseca é o campo onde a magnetização inverte abruptamente seu valor, ou seja, onde $\partial M/\partial H$ é máximo. Este valor para o caso ideal também é o mesmo onde a magnetização intercepta o eixo H, ou seja, o ponto onde a magnetização é nula.

Figura 2.3: (a) Curva de histerese característica intrínseca de um ímã permanente ideal e (b) Gráfico de indução magnética em função do campo, do mesmo ímã ideal [2].

Lembrando que a magnetização M existe apenas no interior do material enquanto que a indução magnética B exerce sua influência dentro e fora do material, onde as duas grandezas estão relacionadas através da fórmula:

$$B = \mu_0(H + M)$$

temos normalmente na literatura de fabricantes de ímãs permanentes que a coercividade é o ponto onde ocorre a intersecção da indução B com o eixo H (figura 2.3 b).

Figura 2.4: (a) Magnetização em função do campo magnético e (b) indução magnética em função do campo magnético [3].

Seguindo este raciocínio, observamos que na maioria dos livros didáticos sobre magnetismo, as definições de coercividade intrínseca e de coercividade são fornecidas como sendo o campo onde a magnetização ou a indução magnética B , respectivamente, é igual a zero. Na figura 2.4(a), estão representados o campo coercivo intrínseco ${}_iH_c$, a magnetização remanente M_r e a magnetização de saturação M_s , e na figura 2.4(b) estão representados o campo coercivo ${}_BH_c$ e a indução remanente. O campo coercivo ${}_BH_c$ é o valor de H necessário para levar a indução a zero. O campo coercivo ${}_iH_c$ é o valor de H necessário para reduzir a magnetização a zero. ${}_BH_c$ é sempre inferior a ${}_iH_c$ ou, no máximo, igual.

Retornando à figura 2.3(a), podemos observar que apesar de, para uma grande variedade de materiais magnéticos, a simplificação sobre a definição de coercividade intrínseca ${}_iH_c$ não fornecer grandes variações entre valor obtido através de $\partial M / \partial H$ e o valor obtido quando a magnetização é igual a zero, a escolha da segunda em detrimento da primeira implica em certa perda na visualização do caráter intrínseco

da medida, a saber, da microestrutura do ímã. Isto porque, ao considerarmos a variação abrupta da magnetização com o campo, é possível observar em um material não ideal (figura 2.5a) que esta tem a forma de uma função de distribuição (ver figura 2.5b), a saber a função de distribuição de campos de inversão. Ou seja, para um entendimento maior da microestrutura, a coercividade intrínseca definida pela condição:

$$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial H^2}\right) = 0, \text{ para } H = {}_iH_C \quad (2.1)$$

Figura 2.5: (a) Ciclo de histerese de ímã permanente não-ideal. Observa-se que a derivada no ponto 1 (reta tangente verde) é menor que a derivada no ponto 2 (reta tangente vermelha), sendo esta coincidente com o valor de campo coercivo intrínseco. (b) derivada da magnetização em função do campo magnético.

Neste trabalho, quando mencionarmos o campo coercivo de um material estaremos nos referindo sempre a esta segunda forma de determinação de campo coercivo intrínseco do material, e que por uma questão de simplificação de notação, ${}_iH_c$ será denominado apenas H_c .

2.2 Os ímãs de alta performance

2.2.1 SmCo_5

No início dos anos 60, os pesquisadores procuravam um material com alta magnetização e a maior anisotropia uniaxial possível, a fim de transformá-lo em monodomínios e conseguir um ímã permanente de alta performance. Strnat e colaboradores [18] mostraram que uma série de compostos hexagonais RCo_5 (R = terras-raras), cuja estrutura cristalina é do tipo CaCu_5 (grupo espacial $P6/mmm$) reunia essas condições. Inicialmente pensava-se que a anisotropia magnetocristalina extremamente grande destes compostos era devido à subrede do cobalto. Dessa forma, os esforços para preparar ímãs permanentes com altos campos coercivos e altos produtos energéticos foram concentrados em compostos como YCo_5 , onde Y é um elemento não-magnético da família das terras-raras. Entretanto, não tardou a ficar claro que melhorias consideráveis poderiam ser obtidas ao se considerar a anisotropia da subrede das terras-raras, utilizando-se determinados elementos da família das terras-raras como, por exemplo, samário. Assim, em 1970, o ímã de SmCo_5 , primeiro dos ímãs de terras-raras, tornou-se comercialmente disponível. Este material tem produto energético em torno de 199 kJ/m^3 (25 MGOe), H_c maior que $3,2 \text{ MA/m}$ (40 kOe) e B_r em torno de 1T (10 kG). Buschow e colaboradores [19] mostraram em estudos detalhados que o excepcional comportamento dos ímãs de SmCo_5 é devido à anisotropia dos íons de Sm^{3+} , que surge da ação combinada do campo cristalino e do campo de troca. O campo de anisotropia H_A de SmCo_5 é maior do que o de qualquer material conhecido. Medidas recentes mostram que o H_A de SmCo_5 está em torno de 48 MA/m (600 kOe) [20]. Contudo, os valores de campo coercivo dos ímãs de SmCo_5 não ultrapassam 10% do valor de H_A .

2.2.2 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

A segunda geração de ímãs de terras-raras surgiu baseada no composto romboédrico R_2Co_{17} , cuja estrutura cristalina é do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{m}$). A fase R_2Co_{17} tem B_s grande, o que sugere maiores valores para o produto energético. Todavia, a anisotropia da subrede do cobalto nos compostos R_2Co_{17} não é axial, com exceção do composto $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [14, 21, 22]. A estrutura cristalina dos compostos R_2Co_{17} pode ser obtida a partir da estrutura dos compostos RCo_5 através da substituição de um terço dos átomos de terras-raras pelo equivalente em pares de átomos de cobalto (pares em forma de halteres) conhecidos como “dumbbell”. Os átomos “dumbbell” de Co são considerados os responsáveis pela anisotropia não axial da subrede de Co nos compostos R_2Co_{17} . Apesar da anisotropia uniaxial de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, o valor de H_A para esse composto não ultrapassa 5,6 MA/m (70 kOe). Este valor é pequeno se comparado ao valor de H_A para SmCo_5 , mas é grande o bastante para que este composto continue a ser usado como ímã permanente. Com base nesses conhecimentos, pesquisadores japoneses [23] conseguiram desenvolver ímãs combinando aspectos favoráveis dos compostos $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e SmCo_5 . Estes ímãs foram obtidos através de um controle cuidadoso da cinética da reação de precipitação em um material de composição aproximada a $\text{SmCo}_{7,7}$, no qual uma certa quantidade de cobalto foi substituída por ferro e pequenas quantias de cobre e zircônio. Esses ímãs tornaram-se comercializáveis no início dos anos 80. Altos campos coercivos foram obtidos a partir da aplicação de um tratamento de precipitação que resultou na formação de partículas bipiramidais da fase 2:17 (ricas em ferro e cobalto) juntamente a lamelas da fase 1:5. Segundo Hadjipanayis e colaboradores [24], a coercividade desse material é controlada por “pinning” efetuado pelas lamelas de 1:5. Já segundo Tenaud [25], a coercividade é controlada por um mecanismo intermediário entre nucleação e aprisionamento de paredes de domínio. Os valores de campo coercivo desses ímãs ficam em torno de 10 a 20%

do valor de H_A . O valor de H_A é da ordem de 3,2 MA/m (40 kOe) no caso dos ímãs em que pelo menos 40% de Co foi substituído por Fe. O produto energético máximo tem valores variando entre 159 e 239 kJ/m³ (20 e 30 MGOe). Mishra e colaboradores [26] desenvolveram o melhor desses ímãs, cujo valor de $(BH)_{max}$ alcançou 263 kJ/m³ (33 MGOe), B_r de 1,2 T (12 kG) e H_c da ordem de 1,03 MA/m (13 kOe). Outros métodos de obtenção desses ímãs foram desenvolvidos por Ray e Liu que obtiveram ímãs com campos coercivos entre 0,8 e 1,5 MA/m (10 e 20 kOe) [27, 28].

A produção de ímãs de $SmCo_5$ e Sm_2Co_{17} deu suporte a algumas inovações na indústria eletrônica, como por exemplo, o “walkman”. No entanto, para uma aplicação em maior escala, como por exemplo na indústria automotiva, continuava necessário o desenvolvimento de um material alternativo, já que Sm é um elemento pouco abundante da família das terras-raras e Co é um metal de transição considerado estratégico, de alto custo e disponibilidade baixa e incerta. Assim, inúmeras pesquisas se desenvolveram na tentativa de utilizar compostos a base de ferro no lugar dos compostos a base de cobalto, bem como procurar utilizar terras-raras mais abundantes. Contudo, os compostos obtidos a base de ferro não se mostraram promissores para serem utilizados como ímãs permanentes. Segundo Sagawa e colaboradores [29] e Buschow [14], a combinação destes metais de transição com as terras-raras dão origem a poucos compostos intermetálicos estáveis, que apresentam anisotropia planar e baixa temperatura de Curie T_c .

2.2.3 NdFeB

Em 1983, grupos no Japão e nos Estados Unidos anunciaram a descoberta de um novo material, a ser utilizado na confecção de ímãs permanentes, baseado nos elementos neodímio, ferro e boro. Sagawa e colaboradores [29] prepararam este material através das técnicas tradicionais de metalurgia do pó, onde o material é submetido ao processo de sinterização, enquanto Croat e colaboradores [30] uti-

Figura 2.6: Célula tetragonal do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fase ϕ) [4].

lizaram a técnica de solidificação rápida conhecida por “melt spinning”. A fase magnética principal deste material é o composto intermetálico tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (grupo espacial $P4_2/mnm$) também conhecido como fase ϕ . A fase $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é magneticamente uniaxial ao longo do eixo c para $\text{R} = \text{Nd}$ e Pr . Cabe mencionar que estas duas terras-raras (Nd e Pr) são bem mais abundantes do que Sm e de custo mais baixo, bem como o Fe em relação ao Co , o que torna esta classe de ímãs bem mais atraente do ponto de vista comercial do que os ímãs de SmCo_5 e de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Na figura 2.6 apresentamos a célula tetragonal do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, também conhecido como fase ϕ [4].

Esta fase possui forte anisotropia magnetocristalina uniaxial, sendo que o valor de seu campo de anisotropia quando $\text{R} = \text{Nd}$ é cerca de 5,6 MA/m (70 kOe) à temperatura ambiente. Os ímãs permanentes obtidos a partir da fase ϕ com $\text{R} = \text{Nd}$ e/ou Pr apresentam propriedades magnéticas excepcionais. Através de

medidas em monocristais do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, obteve-se o valor para a indução de saturação $B_s = 1,6 \text{ T}$ (16,1 kG), que permitiu uma previsão de se alcançar valores para o produto energético máximo em torno de 509 kJ/m^3 (64 MGOe). Os valores de $(\text{BH})_{\text{max}}$ obtidos em laboratório estão em torno de 400 kJ/m^3 (50 MGOe) para ímãs que estão sendo comercializados os valores alcançam até 320 kJ/m^3 (40 MGOe).

Um grande número de pesquisadores têm estudado as propriedades físicas e químicas da fase ϕ , bem como o processo de fabricação de ímãs permanentes RFeB, a fim de maximizar as propriedades magnéticas e estruturais dos mesmos. Isto porque, apesar da viabilidade comercial deste material, suas propriedades possuem alta dependência com a temperatura. A temperatura de Curie da fase ϕ é da ordem de 310°C , valor baixo se comparado com a T_c dos ímãs de SmCo_5 que é da ordem de 690°C ¹. A dependência com a temperatura das propriedades da fase ϕ , se apresenta de forma marcante no comportamento do campo coercivo. Além disso, lembramos que os campos coercivos experimentais de ímãs permanentes são, em geral, consideravelmente menores do que os valores teoricamente esperados, como ilustrado na figura 2.2. Estes dois fatores tornam o comportamento do campo coercivo dos ímãs NdFeB um interessante objeto de estudo.

A alta coercividade dos ímãs RFeB resulta, por um lado, da alta anisotropia da fase ϕ e, de outro, da busca, durante o processo de fabricação, de microestruturas particulares que impedem ou dificultam a inversão da magnetização. Metalurgia do pó, “melt-spinning” e “mechanical alloying” são algumas das técnicas que têm sido usadas para a fabricação dos ímãs RFeB. Em todos os casos a microestrutura é composta de grãos individuais da fase ϕ , que é a fase magnética dura, e de fases intergranulares e precipitados que em geral são não-magnéticos. No entanto, estas

¹Atualmente, apesar do valor da T_c ainda girar em torno de 300°C , houve um sensível desenvolvimento nas temperaturas de operação dos ímãs comerciais compostos por este material, atingindo a marca de até a 230°C . [31]

microestruturas são diferentes com relação ao tamanho e à forma dos grãos, imperfeições nos grãos, composição das fases e propriedades das fases intergranulares. Valores médios típicos para o tamanho de grão da fase ϕ são: 3 - 10 μm para ímãs sinterizados, de 20 nm- 1 μm para ímãs obtidos via melt-spinning e 300 nm - 1 μm para ímãs obtidos via “mechanical alloying”.

Além da utilização de diferentes técnicas de fabricação e tratamentos térmicos que podem conduzir a microestruturas otimizadas [32, 33, 34, 35], a escolha de uma composição química adequada ligas desse sistema é altamente desejável. Substituições e adições químicas de diferentes elementos químicos aos ímãs também têm sido efetuadas com o objetivo de otimizar as características dos mesmos através da modificação das propriedades magnéticas intrínsecas da fase e da modificação da microestrutura. Podemos citar algumas substituições e adições químicas, como por exemplo: cobalto para aumentar a T_c e aumentar a resistência à corrosão²; cromo para aumentar o H_c ; pequenas quantidades de titânio para suprimir a formação de Fe primário, ao mesmo tempo em que aumenta a temperatura de cristalização da fase ϕ - o mesmo aumento ocorre com pequenas quantidades de C; a adição de carbeto de titânio (TiC) que impede o crescimento dos grãos funcionando como uma espécie de alfinete sem mobilidade na matriz da liga (‘pinning’) terminando por se tornar limites dos grãos em crescimento [36, 37]; praseodímio e disprósio para aumentar o H_c ; alumínio para aumentar o H_c aumentando a moliabilidade da fase rica em Nd e prevenindo assim o crescimento dos grãos da fase ϕ ; gálio para aumentar o H_c via o surgimento de fases não-magnéticas entre os grãos diminuindo a interação de troca entre os mesmos; nióbio e vanádio também para aumentar H_c auxiliando na formação de precipitados de boreto de ferro e nióbio/vanádio de alto ponto de fusão, que provavelmente agem como inibidores para o crescimento de

²Apesar de suas propriedades magnéticas excepcionais e de seu custo mais baixo, os ímãs de NdFeB são vulneráveis por causa de sua baixa resistência à corrosão, uma vez que sob condições de humidade e temperatura a fase intergranular rica em Nd se transforma em $\text{Nd}(\text{OH})_3$.

grão ajudando na obtenção de grãos nanométricos [14, 38, 25]; YDy para aumentar a temperatura de operação desse tipo de composto [39], etc.

O número de aplicações para este material cresce a cada dia - um exemplo atual é o interesse crescente em utilizar tais ímãs em motores automotivos (devido à necessidade de reduzir-se a taxa de emissão dos gases CO e CO₂, que seria garantido pela maior eficiência destes ímãs). [40]

2.3 Os avanços e novas famílias de ímãs de alta performance

2.3.1 Ímãs SmFeN

As fases Nd₅Fe₁₇ e Nd₂Fe₁₇ são as únicas fases intermetálicas do importante sistema binário Nd-Fe [41, 42]. Enquanto a fase 2:17 ocorre para todas os sistemas R-T (R = terra-rara, T = metal de transição (Fe, Co)), a fase 5:17 é restrita aos sistemas com Nd e Sm, onde para este último elemento químico a fase apresenta-se como um composto metaestável [43, 44].

A partir do final dos anos 80, diferentes tentativas de adições intersticiais ao composto R₂Fe₁₇ foram exploradas. Os pesquisadores nesta área obtiveram sucesso em melhorar as propriedades intrínsecas do material utilizando hidrogênio [45], carbono [46] e nitrogênio [47], com aumentos na temperatura de Curie da ordem de 200 a 400 °C. Tal aumento em T_c é principalmente atribuído a expansões no volume da célula unitária (cerca de 6 a 7 % no caso dos nitretos) que induz o material a ser magnético acima da temperatura ambiente. Além disso, a adição de nitrogênio nas ligas contendo Sm provoca uma reorientação de spins do plano para o eixo hexagonal, o que faz do composto Sm₂Fe₁₇N_{3-δ} um material em potencial a ser utilizado como ímã permanente.

Coey e Sun mostraram que uma pequena quantidade de nitrogênio adicionada

ao composto intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ provoca alterações drásticas nas propriedades magnéticas intrínsecas deste composto [47]. Enquanto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ tem uma polarização de saturação J_s ($=\mu_0 M_s$) que varia de 1,05 a 1,1 T, a temperatura de Curie entre 113 e 122 °C e anisotropia planar, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ apresenta J_s entre 1,52 e 1,57 T, a temperatura de Curie em torno de 477 °C e uma forte anisotropia uniaxial da ordem de 16,7 a 20,7 MA/m (210 a 260 kOe). Embora as propriedades magnéticas intrínsecas do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ sejam comparáveis ou, com respeito à temperatura de Curie e do campo de anisotropia, até mesmo superiores às da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fase ϕ), as principais desvantagens deste composto são a sua metaestabilidade, que impede a preparação dos ímãs via sinterização e por consequência causa uma limitação do produto energético $(\text{BH})_{\text{max}}$, e a dificuldade de desenvolver coercividade no mesmo.

Dessa forma, os interesses voltam-se na direção do composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, fase descoberta somente em 1990. Embora a estrutura da fase 2:17 esteja relacionada à de outras fases binárias encontradas em compostos de terra-rara - metal de transição (1:5, 2:7, 1:7, etc.), a estrutura da fase 5:17 é completamente diferente [48]. A célula unitária da fase 5:17 contém 264 átomos (!) e a distribuição dos átomos na célula unitária resulta numa segregação completa dos átomos de Fe e dos átomos de Nd. Recentemente foi realizada [49] uma determinação da estrutura de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ por espalhamento de nêutrons com o objetivo de se entender melhor a relação entre a estrutura e o magnetismo desse material.

Em termos magnéticos, a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ poderia ser interessante para a fabricação de ímãs permanentes e o estudo desta fase via difração de nêutrons tem como finalidade investigar as propriedades básicas de compostos intermetálicos baseados nesta fase. Enquanto a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ possui anisotropia planar e, portanto, não serve para a fabricação de ímãs, ligas $(\text{Nd},\text{Sm})_5\text{Fe}_{17}$ possuem anisotropia uniaxial: $\text{Sm}_{3,3}\text{Nd}_{1,7}\text{Fe}_{17}$ apresenta anisotropia uniaxial com campo de anisotropia $H_A = 14,1$ MA/m (177 kOe) [44], aproximadamente o dobro do valor associado à fase

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, fase magnética principal dos ímãs NdFeB . Portanto, com a substituição de parte dos átomos de Nd por átomos de Sm, o problema da anisotropia uniaxial nessa fase está resolvido. Outro fator limitante para o uso dessa fase ($\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$) na obtenção de ímãs permanentes seria o baixo valor da temperatura de Curie ($T_c = 230^\circ\text{C}$) [41]. Esse valor sobe para $T_c = 270^\circ\text{C}$ para a liga ternária $\text{Sm}_{3.3}\text{Nd}_{1.7}\text{Fe}_{17}$, mas ainda fica bem abaixo do valor $T_c = 312^\circ\text{C}$ para a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Fato bem conhecido no estudo dos ímãs NdFeB é que a adição de Co nestes ímãs eleva substancialmente a T_c da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e portanto ímãs comerciais freqüentemente contêm este aditivo. Desta forma, embora já tenhamos investigado intensamente [43, 44] o efeito da substituição de Nd por diferentes terras-raras, a substituição de Fe por outros metais de transição M não recebeu a mesma atenção e acena promissora para a melhoria das propriedades magnéticas. Assim, o trabalho proposto com estes materiais será a investigação do efeito de metais de transição (p.ex. $M = \text{Ti}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{etc.}$) sobre as propriedades magnéticas da fase $(\text{Nd,Sm})_5\text{Fe}_{17}$.

Estas substituições, em conjunto com as adições intersticiais [45, 46, 47], abrem um amplo leque de possibilidades na obtenção de compostos 5:17 com maiores temperaturas de Curie. No entanto, até o momento, para compostos do tipo $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ foi observado que somente hidrogênio gasoso consegue ser facilmente absorvido pelo composto, ao contrário do nitrogênio gasoso [6]. Ainda assim, os valores obtidos por Coey e Sun são muito atraentes para serem ignorados, e a procura por formas alternativas para incorporação de átomos de nitrogênio à estrutura cristalina de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ continua.

2.3.2 Ímãs nanocristalinos

No final dos anos 1980, um dos mais excitantes acontecimentos na área de materiais para ímãs permanentes foi a descoberta dos ímãs nanocristalinos [50], conhecidos

na literatura como “exchange-spring magnets” ou “exchange coupled magnets”. Estes ímãs possuem uma nanoestrutura onde, no caso mais simples, duas fases estão em contato via interação de troca: uma fase dura que possui alta anisotropia, geralmente proveniente do campo cristalino de um lantanídeo, e uma fase mole que possui alta permeabilidade e é caracterizada por um alto momento de saturação e baixa coercividade. A interação de troca permite que a resistência à inversão da magnetização da fase dura segure os momentos da fase mole. Assim, o ímã nanocristalino possui as melhores características de cada fase: o alto momento do material permeável e a alta coercividade do material duro.

O tamanho de grão nesses ímãs é da ordem da espessura de uma parede de domínio, ou seja, tem dimensões nanométricas como o próprio nome já sugere [51]. Atualmente, os ímãs nanocristalinos têm sido o assunto de maior interesse na área de ímãs permanentes devido ao fato deles apresentarem uma remanência bem maior (da ordem de $0,75 M_s$) do que o valor previsto para um material isotrópico. Esta característica torna esses materiais importantes para aplicações tecnológicas uma vez que o produto energético máximo de um ímã permanente depende diretamente da remanência.

Exemplos típicos de materiais magnéticos nanocristalinos adequados à fabricação de ímãs nanocristalinos são $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ [52], $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}_3\text{B}$ [53, 54, 55] e SmFeCo [56]. No caso do material $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}_3\text{B}$, obtido a partir da liga $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ via “melt spinning” seguido de um curto tratamento térmico, ele representa o material para ímã permanente com menor quantidade de terras-raras. A magnetização de saturação destes materiais é em torno de 1,6 T (16 kG). A remanência é tipicamente da ordem de 1,2 (12 kG), que como citado anteriormente é substancialmente maior do que o limite $M_s/2 = 0,8$ T (8 kG) esperado para um sistema de partículas não-interagentes alinhadas isotropicamente. Neste material, a fase dura é o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e a fase mole é o composto Fe_3B . O campo coercivo deste material é da ordem de 239 kA/m (3 kOe). Este valor de

H_c pode ser aumentado em até 30 % submetendo-se o material a um tratamento não-convencional, como por exemplo o tratamento térmico utilizando correntes elétricas, conhecido por “dc Joule heating” ou “flash annealing” [57, 58, 59]. Melhorias consideráveis da coercividade foram obtidas por Hirosawa e colaboradores através da substituição química de vários elementos, embora com diminuição nos valores de remanência [60]. Para o ímã nanocristalino obtido via melt spinning a partir da liga $\text{Nd}_3\text{Dy}_2\text{Fe}_{70,5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18,5}$ Hirosawa obteve os seguintes valores: $B_r = 0,98 \text{ T}$ e $H_c = 477 \text{ kA/m}$ (6 kOe).

Adição de carbetos

Outra possibilidade para a melhoria das propriedades magnéticas dos nanocristalinos, seriam adições químicas tais como de Ga, Al ou Cu (que aumentam a viscosidade da fase intergranular não-magnética, auxiliando assim o desacoplamento dos grãos), ou a adição de sais como o carbeto de titânio (neste caso, ao precipitar impede o crescimento dos grãos durante o tratamento térmico das ligas amorfas de RFeB).

Dentre os carbetos, Branagan determinou que o TiC e o HfC são carbetos mais promissores para o refinamento da microestrutura do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, por satisfazer a quatro critérios determinantes [61]:

1. A estabilidade do precipitado no sistema com vários componentes deve ser maior que a estabilidade de todas as outras fases possíveis envolvendo os elementos aditivos e os elementos da composição principal;
2. Os elementos aditivos devem ter solubilidade significativa e fora do equilíbrio no composto líquido a altas temperaturas (solubilidade em líquido);
3. Os elementos aditivos devem ter solubilidade significativa e fora do equilíbrio dentro das fases que compõem o material (solubilidade em sólido);

4. O precipitado, uma vez formado, deve ser estável a altas temperaturas de tal forma que evite-se a nova dissolução do precipitado no material enquanto sob tratamento térmico (para o TiC, a temperatura de fusão é de 3067°C[62]).

O carbeto de hófmio (HfC) que também satisfaz estes critérios não é tão interessante quanto TiC, pois devido ao alto valor de massa atômica do hófmio, a adição deste carbeto diminui os valores de magnetização e de produto energético $(BH)_{max}$. Usando TiC, McCallum conseguiu melhorias consideráveis para o material monofásico $Nd_2Fe_{14}B$ [63, 61]. Apesar de auxiliar no controle da microestrutura do material, a adição de TiC é limitada pois como todos carbetos do Grupo IVA, TiC apresenta baixa solubilidade em 2-14-1. Outra interessante característica da adição de TiC nesses materiais é uma maior facilidade na obtenção de material rapidamente amorfo [64, 37], o que o torna interessante para aplicações industriais.

É conhecido na literatura [37, 65] que dentro da faixa de composições pobres em boro e ricas em neodímio, a adição de titânio impede a formação de ferro e promove a formação de $Nd_2Fe_{14}B$ e boretos de ferro, enquanto que a adição de carbono é efetivo no refinamento de grãos e supressão da formação desfavorável de TiB_2 , o que resulta em um refinamento ainda maior da microestrutura que conduz a propriedades magnéticas ainda mais atraentes para ímãs permanentes.

Em resumo, os materiais magnéticos nanocristalinos têm algumas características muito importantes esperadas para um material adequado à obtenção de um ímã permanente: (i) grãos nanocristalinos cujo tamanho é da ordem da largura de uma parede de domínio; (ii) alto teor de ferro que é responsável por altos valores de magnetização de saturação e torna o custo do ímã bem baixo; e (iii) um baixo teor de terras-raras que leva a uma melhor resistência dos ímãs à corrosão.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

Neste capítulo, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na confecção e caracterização dos materiais R_5MT_{17} e R-Fe-B nanocristalinos, onde R = terras raras (Sm, Nd, Pr) e MT = metais de transição. A confecção e caracterização magnética foram integralmente conduzidas no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da USP. A etapa de caracterização estrutural foi realizada em diversos locais entre eles o LMM, o Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP - EPUSP (difração de raios-X), no Departamento de Física e Química Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em Ames Laboratory (Iowa State University), e no University of Missouri Research Reactor - MURR (difração de nêutrons).

3.1 Confeção das amostras

3.1.1 Obtenção de ligas em forno de arco voltaico

Figura 3.1: (a) Desenho esquemático do forno de arco voltaico. (b) Detalhe da base de cobre onde são depositados os elementos puros e a pastilha de titânio.

O primeiro passo para a obtenção dos materiais a serem estudados é a produção das ligas em um forno de arco voltaico. Para tal, utilizou-se um forno de arco voltaico de escala laboratorial construído no LMM-IFUSP. O esquema do forno está ilustrado na figura 3.1.

Após calcularmos as massas dos elementos (grau de pureza: Fe, Co, Pr, Sm e Nd de 99,9%; Ti de 99,7%; B de 98%), os elementos são depositados no forno, que é então selado. Para o material nanocristalino com adição de carbetos de titânio ($\text{RFeB}+\text{TiC}$, R= terra rara), tem-se de tomar cuidado de cobrir o carbono e o boro com os demais elementos, a fim de evitar que estes sejam expelidos durante a fusão.

No caso das ligas precursoras do composto 5:17, que contenham samário é necessário adicionarmos uma quantidade extra deste elemento, entre 35 a 50% da massa calculada para a composição, pois a temperatura de ebulição do samário ($1900\text{ }^{\circ}\text{C}$) é muito próxima à temperatura de fusão dos outros elementos ($\text{Fe} = 1536\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Ti} = 1668\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Co} = 1495\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Al} = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Ni} = 1453\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Mn} = 1245\text{ }^{\circ}\text{C}$). Durante a homogeneização da liga há perda considerável de samário na forma de vapor, uma vez que para garantir uma liga homogênea, utilizamos uma temperatura de fusão da liga, que é superior que à temperatura de ebulição do samário.

A atmosfera interna do forno foi purificada através da evacuação do ar por uma bomba mecânica (atmosfera desejada da ordem de 100 mtorr), alternada com a injeção de argônio. Este processo foi repetido no mínimo duas vezes, finalizando-se com uma atmosfera positiva de argônio em torno de 800 torr (pressão atmosférica: 760 torr). Para captação de eventuais impurezas remanescentes utiliza-se uma pequena quantidade de titânio que é fundida de forma alternada com a liga a ser obtida.

Utilizando-se os equipamentos de proteção necessários - luvas isolantes, óculos e máscara de proteção contra radiação ultravioleta - processo de fusão pode ser iniciado. Liga-se a fonte geradora de tensão do forno, e coloca-se a ponta de tungstênio em contato com a base de cobre, obtendo-se a centelha para a fusão dos elementos. A seguir dirige-se a chama para a pastilha de titânio, aquecendo-a até que ela atinja o estado líquido, quando então dirige-se a chama para a amostra. Quando

a pastilha de titânio retorna ao estado sólido (paralisando a captação de impurezas no sistema), torna-se a liquefazê-la para então continuar a homogeneização da amostra. Após duas fusões da amostra, finaliza-se o procedimento liquefazendo-se a pastilha de titânio por medida de segurança. Desliga-se a fonte geradora de tensão e transfere-se a amostra e a pastilha para alvéolos ainda limpos. Repete-se o processo mais duas vezes para garantir homogeneização e somente quando o sistema estiver completamente resfriado é que o mesmo é aberto.

Tanto a amostra quanto a pastilha de titânio têm suas massas pesadas antes e após a fusão, e em geral, a diferença de massa não ultrapassa 0,08%, mesmo para as ligas com samário ¹. Desta forma a estequiometria inicial é garantida e é possível passar para o próximo estágio de confecção das amostras. No caso do material nanocristalino temos o processo de “melt spinning”, e no caso do composto 5:17 temos tratamentos térmicos de longa duração.

3.1.2 Técnica de resfriamento rápido - “melt-spinning”

O processo “melt-spinning” ou solidificação rápida tem possibilitado o desenvolvimento de novos materiais com propriedades especiais [66]. Dependendo da composição química e da velocidade de resfriamento é possível obter-se uma larga faixa de microestruturas, de nanocristalinas a amorfas. No caso particular dos materiais amorfos, estes mostraram ser de grande interesse tecnológico, pois uma vez submetidos a tratamentos térmicos, dão origem a diferentes compostos cristalinos que possuem microestruturas caracterizadas por propriedades física e quimicamente atraentes. Para a obtenção do material amorfo é necessário que a velocidade de resfriamento da liga seja suficientemente alta para impedir a nucleação e crescimento de grãos cristalinos.

¹A verificação da estequiometria será discutida durante a discussão do composto 5:17 no capítulo 4.

Figura 3.2: Foto do “Melt-Spinner II”, equipamento utilizado para a obtenção de materiais via solidificação rápida.

As fitas preparadas para este trabalho foram produzidas no “Melt-Spinner II” (MSII), equipamento projetado e construído no LMM-IFUSP, pelo engenheiro Marcelo S. Lancarotte. Uma visão geral do equipamento é mostrada na figura 3.2.

No MSII, a liga é colocada em um cadinho de quartzo que possui um orifício em sua base de aproximadamente 0,8 mm. O cadinho é envolto por uma bobina de um forno de indução que gera correntes internas na liga, aquecendo-a. Ao atingir uma temperatura de aproximadamente 1400 °C no estado líquido, a liga é ejetada através da pressão de hélio comprimido sobre uma roda de ferro-carbono resfriada. A roda se movimenta a uma velocidade aproximada de 1350 rpm, que corresponde a 20 m/s, gerando uma ‘fita’ com largura variando entre 1 a 2 mm, e comprimento que pode variar desde poucos centímetros até alguns metros. O monitoramento da temperatura na liga líquida se faz através de um pirômetro óptico de duas cores.

Figura 3.3: Diagrama esquemático da roda utilizada no processo de “melt spinning”.

O sistema todo está sob atmosfera controlada de hélio, e está esquematizado na figura 3.3. Detalhes técnicos adicionais podem ser encontrados na referência [67].

Após o processo, o material apresenta-se na forma de fitas cujo comprimento pode variar de alguns poucos milímetros ou atingir até 1 metro. Estas fitas passam por uma caracterização estrutural preliminar a fim de avaliarmos a necessidade ou não de tratamento térmico para a obtenção do material nanocristalino. Isto foi determinado através de técnica de difração de raios X, e medidas de magnetização, que serão discutidas em tópicos a seguir.

3.1.3 Tratamento térmico - forno resistivo

Em nosso estudo, utilizou-se um forno resistivo, marca Lindberg, com capacidade de aquecimento no intervalo de 20 a 1200 °C. Este forno é programável mediante um controlador de temperatura Eurotherm. A temperatura no centro do forno foi medida com um termopar de cromel-constantan. Foi verificado que por uma extensão de cerca de 10 cm no centro do forno a temperatura mantém-se uniforme e constante, apesar do valor medido ser cerca de 20 graus menor que a temperatura programada no controlador do forno. Este esquema está ilustrado na figura 3.4.

Figura 3.4: Esquema do forno resistivo móvel, com sistema de vácuo acoplado. As opções de tubo de vidro e retorta de aço são para pressão atmosférica e altas pressões respectivamente. Para longos tratamentos térmicos abre-se o forno e aloja-se no centro as amostras encapsuladas.

3.1.4 Sistema para adição de hidrogênio/deutério

Estabecemos uma colaboração com o prof. Dr. José Mestnik Filho para efetuarmos o processo de hidrogenação dos nossos materiais. A adição de deutério foi conduzida nas dependências do Depto. de Física e Química Nuclear do IPEN.

Figura 3.5: Sistema utilizado para inserção de átomos de deutério em compostos do tipo 5:17. A ligação com o reservatório de hidrogênio foi posteriormente desconectada para que a amostra pudesse ser exposta à atmosfera ambiente.

A figura 3.5 ilustra sistema tipo Sievert utilizado para a inserção de hidrogênio / deutério. Ele é composto por um sistema de alimentação de gases, em forma de cruz, com volume bem conhecido ($41,7 \text{ cm}^3$) que está ligado ao reservatório de gás deutério, a uma bomba mecânica que evacua o sistema, a um reservatório de gás hidrogênio e ao tubo que contém a amostra propriamente dita. Preliminarmente faz-se uma limpeza utilizando-se gás hidrogênio, por ser mais barato que o seu isótopo, deutério (abundância natural do deutério é de 0,8%). O sistema

do tipo Sievert é construído de tal forma que se possa carregar o máximo de hidrogênio possível à temperatura ambiente (o volume conhecido em forma de cruz está distante do forno).

A ligação com o reservatório de hidrogênio foi posteriormente desconectada para que a amostra pudesse ser exposta à atmosfera ambiente. O tubo com a amostra está localizado logo acima de um forno resistivo móvel, com controle de posição vertical de forma que possa ser feito um tratamento térmico com temperatura constante. Um termopar de chromel-constantan é preso no exterior do tubo para que possa monitorar a temperatura.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Difração de raios X

Quando o objetivo é estudar a estrutura cristalina dos materiais, a primeira coisa que surge à mente são os métodos de difração, tais como: difração de raios X, difração de elétrons e difração de nêutrons. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, tais como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Em caso de mistura de compostos cristalinos, é possível também identificar os componentes e até quantificar a concentração de cada fase em um material.

Dentre os métodos acima mencionados, o mais utilizado é a difração de raios X. A difração de elétrons é hoje em dia realizada quase que exclusivamente em conjunto com a microscopia eletrônica de transmissão. A difração de nêutrons exige uma fonte de nêutrons de alta intensidade, que é fornecida quase que exclusivamente por um reator nuclear de pesquisas, sendo que sua disponibilidade é relativamente restrita. Já os difratômetros de raios X e as câmaras de Debye-Scherrer são equipamentos muito comuns nos laboratórios de ciência dos materiais.

Sendo a técnica de difração de raios X o meio mais acessível para a verificação estrutural dos materiais, a mesma foi utilizada em dois momentos de nosso trabalho:

1. etapa inicial de caracterização das fitas sem tratamento térmico, com o objetivo de determinar se as mesmas eram totalmente amorfas ou nanocristalinas
2. para caracterizar a estrutura cristalográfica dos materiais propriamente dita (conferir seção de análise Rietveld - 3.2.8)

As medidas de difração de raios X foram efetuadas no LCT-EPUSP e nas instalações de Ames Laboratory, em ambos os casos utilizando-se um difratômetro Phillips ($\lambda_{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$).

3.2.2 Análise térmica diferencial

Caracterizar bem uma amostra significa, sem dúvida, utilizar mais de um método de caracterização. A análise térmica diferencial é uma técnica de medida da diferença de temperatura de uma amostra e uma referência (um material termicamente inerte) como função do tempo ou da temperatura, enquanto ambas são submetidas a uma variação da temperatura sob uma atmosfera controlada. Esse método possibilita a detecção de qualquer transformação que ocorra em qualquer material.

Para a fita amorfa obtida via “melt spinning” da liga $RE_4Fe_{78}B_{18,5} + 3\% \text{ TiC}$, a análise térmica diferencial foi utilizada a fim de determinar as temperaturas de cristalização das fases que estarão presentes no material nanocristalino.

Aquece-se o material a ser analisado, a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$, até que o material atinja a temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ quando então mantém-se esta temperatura por 10 minutos. Logo a seguir, o material é resfriado usando-se a mesma taxa anterior até a temperatura ambiente. Na etapa de resfriamento, os dados foram documentados até a temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 3.6: Diagrama de blocos ilustrando o esquema de funcionamento de um DTA (analisador térmico diferencial).

O esquema de blocos ilustrando o funcionamento do equipamento é fornecido pela figura 3.6. Usou-se como referência uma pequena quantidade de ouro, cujo comportamento na faixa de trabalho de temperaturas é bem conhecido.

3.2.3 Magnetometria a temperatura ambiente e acima de

$$T_{amb}$$

Neste trabalho, foram realizadas medidas da dependência da magnetização com o campo aplicado à temperatura ambiente e medidas da dependência da magnetização a temperaturas acima e abaixo da temperatura ambiente. Estas medidas foram realizadas tanto no magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer - VSM) aqui descrito, assim como também foram efetuadas medidas a baixas temperaturas em uma bobina supercondutora a ser descrita na subseção seguinte.

Para a caracterização magnética dos materiais, à temperatura ambiente e acima desta, utilizou-se um aparato experimental como o esquematizado na figura 3.7. Este é composto por:

Figura 3.7: Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios magnéticos a temperatura ambiente e acima desta.

1. um eletroímã de núcleo ferromagnético, fabricado pela Walker Scientific, capaz de produzir campos magnéticos de até 20 kOe;
2. um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), fabricado pela EG&G PAR (Princeton Applied Research), modelo VSM4500. O MAV está ligado em paralelo com uma placa de aquisição IEEE-488 (GPIB) que nos fornece as leituras do momento magnético na altura da amostra;
3. fonte de tensão do eletroímã, acoplada a controles de aplicação de campo (instalado no console do MAV);
4. gaussímetro por efeito Hall, que fornece a leitura do campo magnético aplicado.

3.2.4 Magnetometria a baixas temperaturas

As medidas de magnetização de saturação a baixas temperaturas dos compostos de fórmula básica $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ foram efetuadas em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) fabricado pela EG&G Princeton Applied Research, modelo 4500 acoplado a uma bobina supercondutora de Nb-Ti fabricada pela Janis Research Company, capaz de aplicar campos magnéticos de até 90kOe. O MAV possui uma porta de saída que por meio de uma placa padrão IEEE-488(GPIB) permite conectá-lo a um computador do tipo IBM-PC 486. O controle do sistema também é efetuado por computador através do conjunto eletrônico CDS model 53BIAC fabricado pela Colorado Data System. Com isto é possível controlar o sistema e coletar dados, o que é feito através de um programa desenvolvido no LMM pelo físico Renato Cohen. O sistema está esquematizado na figura 3.8.

Figura 3.8: Esquema ilustrativo do magnetômetro de amostra vibrante e da bobina supercondutora.

3.2.5 Magnetômetro SQUID

Durante meu estágio no Ames Laboratory, a maioria das medidas magnéticas naquele instituto era realizada em equipamentos do tipo SQUID, uma vez que o equipamento com eletroímã está acoplado a outro conjunto de medidas a altas temperaturas (forno resistivo). Nesta seção farei um pequeno resumo do equipamento.

Este sistema de medidas contém um sensor de fluxo magnético denominado SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) do qual o equipamento recebe o nome. O princípio de operação do SQUID está baseado em dois fenômenos associados a supercondutividade: a quantização do fluxo magnético em uma espira supercondutora e o efeito Josephson com este equipamento se consegue uma sensibilidade da ordem de 10^{-9} emu. O princípio básico de operação é o seguinte: aplica-se uma corrente contínua (DC) de polarização e verifica-se a variação de tensão em seus terminais. Nos magnetômetros convencionais, os sistemas apresentam uma bobina de entrada (“pick-up coil”), que é conectada a um gradiômetro (acopladas com a amostra), e uma bobina de modulação, que permite incorporar as vantagens técnicas da realimentação (“feedback”) e da detecção síncrona (“lock-in”). Para uma melhor precisão das medidas, é possível efetuar-se várias medidas a um determinado campo, especificando-se o número de medidas desejada para cada campo (procedimento adotado no caso de medidas de supercondutores por exemplo, cujo sinal magnético é muito fraco).

Para estas medidas, o porta amostra utilizado era um canudo de plástico cujo sinal magnético era desprezível quando comparado ao sinal magnético das nossas amostras ferromagnéticas. (Canudo branco sem decoração. Canudos listrados geralmente contém óxido de ferro que interfere em medidas magnéticas.)

3.2.6 Medidas de magnetização e de susceptibilidade - AC em função da temperatura

A temperatura de transição ferro-paramagnética de um material magnético é denominada temperatura de Curie (T_c). Em um laboratório de medidas magnéticas, a temperatura de Curie pode ser usualmente obtida de duas maneiras: a partir de medidas de magnetização em função da temperatura e de medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura. No LMM, o estudo da dependência da magnetização com a temperatura é possível através da utilização de um forno resistivo acoplado a um magnetômetro de amostra vibrante, e o estudo da dependência da susceptibilidade AC com a temperatura é possível através da utilização de um analisador termo magnético.

Medidas no sistema magnetômetro-forno resistivo O forno resistivo consiste de uma câmara interna onde a haste do magnetômetro e por conseguinte a amostra são introduzidas, e uma câmara externa a ser mantida em vácuo (pressão em torno de 100mtorr), para isolar termicamente a câmara interna do meio exterior. A câmara interna permanece preenchida por argônio durante a medida. No interior da haste está embutido um termopar Chromel-Constantan, que através de um milivoltímetro informa o operador a temperatura a que a amostra está submetida. O erro associado ao milivoltímetro é de 0,5 °C.

O forno resistivo utilizado foi fabricado pela Princeton Applied Research. Este forno possui parede interna de sua câmara externa revestida de ouro, o que diminui as perdas de calor para o exterior graças à reflexão. A temperatura máxima que este forno alcança é de 650 °C.

O método utilizado para a determinação da T_c é o “efeito kink” (ou efeito joelho, referências. [68] e [69]). Quando o campo magnético interno da amostra é zero, a magnetização de um material é determinada pelo campo magnético a ele aplicado e pelo fator desmagnetizante, não dependendo da temperatura. Assim, espera-se

que a magnetização permaneça constante com o aumento da temperatura, até que a transição ferromagnética ocorra, quando então a magnetização vai a zero. Este ponto é próximo à temperatura de Curie à medida que os campos magnéticos utilizados durante a medida tendem a zero (referência [70]).

Neste trabalho, obteve-se bons resultados de T_c usando campos tais que a magnetização do material era de 10% da magnetização de saturação da amostra. A figura 3.9 ilustra uma curva típica $M(T)$, obtida com este equipamento, onde a T_c é determinada via efeito ‘kink’.

Figura 3.9: Exemplo de curva $M(T)$. (este material é uma liga de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}$, onde a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é predominante e cuja T_c vale 312°C [71].)

Analizador termo magnético (TMA) Um analisador termo magnético também foi utilizado para a determinação das temperaturas de transição ferro-para-magnética das fases constituintes das amostras. Um esquema geral e a foto do TMA é apresentado na figura 3.10(próxima página).

O TMA consta de um forno resistivo que opera a partir da temperatura ambiente até 1000°C . Este forno é de nitreto de boro com enrolamento bifilar de tungstênio, visando anular o campo magnético devido à passagem de corrente nos

Figura 3.10: (a) Esquema e (b) foto ilustrativa do aparelho de análise termo magnética (TMA).

fios. Ele está apoiado sobre um tubo de alumina com um par termoeletrico de Cromel-Constantan, enquanto dois tubos de quartzo concêntricos, com vácuo entre eles, isola o forno do meio ambiente. Uma base de latão com conetores elétricos blindados para vácuo, permite a entrada e saída de gases e assim é possível controlar a atmosfera em contato com a amostra. Do lado externo do forno estão montados dois conjuntos de bobinas sobre um carretel: um enrolamento primário, responsável pela magnetização da amostra e dois enrolamentos secundários responsáveis pela medida da susceptibilidade.

O forno resistivo do TMA é alimentado por uma fonte de tensão estabilizada. Com esta fonte foram atingidas taxas de aquecimento da ordem de 100 °C/min. Para medir a susceptibilidade foi utilizado um “lock-in” que realiza a medida a 1 kHz. Dois multímetros digitais com interface GPIB, permitem a aquisição dos dados da susceptibilidade em função da temperatura pelo microcomputador.

A calibração do TMA foi feita através das comparações entre medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura no TMA e medidas de magnetização em função da temperatura realizadas no conjunto forno resistivo-MAV do LMM. Para tal, utilizamos uma amostra de níquel, e os resultados foram: no conjunto forno resistivo-MAV $T_c = 360(2)$ °C e no TMA $T_c = 357(1)$ °C. Considerando o valor de T_c encontrado na literatura para o Ni (referência [13]), que é de 358 °C, podemos afirmar que os resultados de T_c obtidos no TMA são extremamente satisfatórios e até apresentam maior precisão do que os resultados obtidos no conjunto forno resistivo-MAV. Além disso, uma outra vantagem é que usando o TMA o tempo de aquisição de dados para a determinação de T_c é de alguns minutos, enquanto que utilizando o conjunto forno resistivo-MAV é de um dia.

Figura 3.11: Desenho esquemático do funcionamento de um difratômetro de nêutrons.

3.2.7 Difração de nêutrons

A difração de nêutrons do material nanocristalino e sua análise foram realizadas pelo Dr. Willian B. Yelon do University of Missouri Research Reactor (MURR). As amostras analisadas têm massa de aproximadamente 0,2 g e são acondicionadas em porta-amostras de 3 mm de diâmetro com paredes finas de vanádio. As amostras são bombardeadas por nêutrons com $\lambda = 1,4875 \text{ \AA}$. Os dados são coletados em 5 intervalos de 20° , partindo de 5° até 105° , em medidas de aproximadamente 6 horas de duração, através de um bloco de múltiplos detectores individuais. Como mencionado anteriormente, os dados foram refinados usando o programa FULLPROF.

O esquema de funcionamento do difratômetro de nêutrons utilizado neste trabalho está ilustrado na figura 3.11. Nesta configuração, não há tentativa de controlar a divergência do feixe de nêutrons que emerge do reator. Utiliza-se um

cristal monocromador curvo (bent perfect cristal Si511) que seleciona o comprimento de onda e agrega uma maior intensidade para o feixe. Por fim, o feixe atinge a pequena amostra e o feixe difratado ajusta-se ao elemento de resolução de um detetor sensível à posição, obtendo-se assim dados em torno de 400 pontos aproximadamente. Usando-se múltiplos detetores deste tipo pode-se aumentar as taxas de aquisição de dados e sendo possível, desta maneira, obter bons difratogramas usando pequenas quantidades de amostra.

Quando um feixe de nêutrons incide em uma amostra, é o núcleo dos átomos da amostra que espalha o feixe de nêutrons, ao contrário do que ocorre com um feixe de raios X que é espalhado pelos elétrons dos átomos da amostra. As seções de choque de espalhamento para raios X são proporcionais ao número atômico Z dos elementos, enquanto que as seções de choque para nêutrons são bastante variadas e não tem um comportamento monotônico com o número atômico. Com a exceção de uns poucos elementos (V, Li) a distância de espalhamento b esta no intervalo de $0,25$ a $1,25 \times 10^{-12}$ cm, e geralmente seu valor médio está entre $0,35$ a $0,95 \times 10^{-12}$ cm. Assim todos os elementos contribuem significativamente para o espalhamento, enquanto para os raios X os elementos leves, como por exemplo o boro, praticamente desaparecem em qualquer composto com elementos pesados, tais como as terras raras. Enquanto a seção de choque para raios X varia lentamente com Z , tornando difícil a distinção de elementos vizinhos, as seções de choque para nêutrons, de elementos como Fe, Co e Mn são significamente diferentes, tornando-os facilmente distinguíveis. Mesmo isótopos, como H e D, têm seções de choque bastante diferentes, uma vez que estas dependem das interações nêutron-núcleo.

A difração de nêutrons é a ferramenta ideal para a caracterização da estrutura de materiais magnéticos e especialmente para investigar as mudanças na estrutura e no magnetismo quando átomos intersticiais são introduzidos ou quando a estrutura é modificada pela substituição parcial de um elemento por outro.

Para a difração de nêutrons propriamente dita é necessário em primeiro lugar um reator nuclear que sirva como fonte para o feixe. Este feixe de nêutrons apresenta uma ampla faixa de energias cinéticas, ou seja, de comprimentos de onda. A distribuição de energia cinética dos nêutrons obedece, como nas moléculas de um gás em equilíbrio, uma distribuição de forma maxwelliana.

Para temperaturas da ordem 300 a 400 K, obtêm-se comprimentos de onda entre 1 e 2 Å, justamente da ordem dos espaçamentos atômicos. Um feixe monocromático pode ser obtido incidindo-se o feixe em um monocristal desde que a orientação relativa entre eles satisfaça a lei de Bragg. Os nêutrons apresentam normalmente uma faixa de comprimentos de onda que variam de $\lambda - \xi$ a $\lambda + \xi$.

3.2.8 Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, com base em dados de difração obtidos de amostras policristalinas. Através deste refinamento é possível extrair informações sobre a microestrutura e a proporção das fases nas amostras estudadas.

Para isso são necessários dados de difração obtidos por um processo de varredura passo a passo, com incremento ($\Delta 2\theta$) e comprimento de onda constantes. Na obtenção dos dados, deve-se tomar certos cuidados para garantir a qualidade do difratograma a ser analisado:

- o passo deve ser 5 vezes menor que a largura a meia altura do pico mais estreito do difratograma;
- a medida a cada passo deve durar o suficiente para que a intensidade do maior pico exceda 20.000 contagens;
- o número de picos de intensidade bem definida deve ser compatível com o número de parâmetros a serem ajustados;

- de preferência deve-se usar radiações monocromatizadas, ou seja, cortar a contribuição de $\lambda k\alpha_2$;
- fendas mais estreitas devem ser usadas, para definir melhor os picos, no caso de superposições.

Existem vários programas desenvolvidos para o ajuste pelo Método de Rietveld. Os mais conhecidos são: DBWS, GSAS e FULLPROF. Estes programas têm todos a mesma origem, o código do programa que Hugo Rietveld pôs à disposição da comunidade científica em 1966, quando apresentou o método. Neste trabalho, o método de Rietveld foi utilizado exclusivamente para a determinação dos parâmetros de rede e da porcentagem de cada fase presente no material nanocristalino. O programa utilizado para a análise dos dados de difração de raios X foi a versão mais recente, até aquele momento, da série DBWS, desenvolvido por R. A. Young e colaboradores (referência [72]), e para a análise de difração de nêutrons foi o FULLPROF.

As amostras estudadas neste trabalho foram analisadas através de dois conjuntos de dados independentes: difração de raios X e difração de nêutrons. Os dados de difração de raios X foram obtidos usando-se o mesmo equipamento descrito no item 3.1.3, seguindo-se as seguintes condições de medida: radiação de cobre $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ e passo $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ para a varredura, detendo-se por 40 segundos a cada passo para minimizar os efeitos da radiação de fundo e ruído.

3.2.9 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica ressonante que estuda as propriedades intrínsecas dos materiais, através da emissão e absorção de fótons γ por um núcleo. Esse processo nuclear, conhecido como *efeito Mössbauer*, consiste na emissão de radiação γ por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor, ou absorvedor,

Figura 3.12: Esquema simplificado do espectrômetro Mössbauer do LMM.

estiver incorporado a uma matriz sólida. Como todas as espectroscopias, este estudo é feito por comparação com espectros de materiais já conhecidos. Dentre os vários parâmetros que podem ser obtidos, a maioria dos trabalhos restringem-se às aplicações relacionadas com o campo hiperfino, pois esta grandeza se relaciona com o momento magnético do átomo (referência [73]).

Neste trabalho, a caracterização do material nanocristalino através da espectroscopia Mössbauer foi realizada no Laboratório de Mössbauer do LMM.

O aparato experimental utilizado é muito simples e também é a maneira mais usual de observação do efeito Mössbauer. Um esquema simplificado do espectrômetro Mössbauer do LMM é mostrado na figura 3.12. Ele obedece à chamada geometria de transmissão: colocam-se alinhados a fonte radioativa, um absorvedor (isto é, a amostra a ser analisada) e um detetor de fótons acoplado à instrumentação eletrônica necessária (amplificador, contador de pulsos por canal, etc.). O absorvedor deve ser suficientemente delgado para que a radiação possa atravessá-lo, sem ser excessivamente atenuada pelos mecanismos habituais de absorção pela matéria.

As amostras estudadas neste trabalho foram colocadas em porta-amostras limpos de lucite, usando graxa de silicone como fixador. Estes porta-amostras são compostos por dois discos e um anel: os dois discos foram encaixados no anel, formando um sanduíche com a amostra como seu recheio. As fitas cobriram a maior área possível, de forma que toda a radiação incidente estivesse no caminho do material.

A fonte radioativa utilizada foi a fonte de ^{57}Co , que permite o estudo de materiais a base de ferro. Essa fonte de cobalto decai para um núcleo excitado de ^{57}Fe que servirá como fonte emissora de radiação γ .

Neste trabalho, a espectroscopia Mössbauer foi utilizada para identificar as fases magnéticas e suas porcentagens no material nanocristalino, ampliando assim a variedade de métodos utilizados para a caracterização do material nanocristalino.

Parte II

Resultados e Conclusões

Capítulo 4

Composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$

4.1 Obtenção da liga precursora

O composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ possui muitas das propriedades necessárias para aplicação em ímãs permanentes, inclusive um momento magnético alto, uma temperatura de Curie razoavelmente alta (503 K), e uma estrutura cristalográfica hexagonal o que é consistente com o desenvolvimento de uma anisotropia uniaxial elevada. Nosso objetivo neste trabalho foi de estudar a possibilidade de realizar adições químicas e intersticiais no composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. Lembramos que a presença de átomos intersticiais de nitrogênio em $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ teve o efeito de elevar substancialmente a temperatura de Curie e mudar a anisotropia de planar para uniaxial. Aqui procuramos saber se é possível induzir mudanças semelhantes no composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$.

Para obtermos o composto 5:17 é necessária uma verificação extremamente cuidadosa da estequiometria, por três motivos: (a) necessidade de obtenção somente da fase 5:17, pois o crescimento de outros compostos cristalinos em conjunto com esta dificulta a caracterização estrutural do composto 5:17, (b) caso a liga apresente estequiometria consideravelmente diferente da razão 5:17, corre-se o risco de não obtenção do composto cristalino que nos interessa para estudo ainda mais

ao considerarmos que (c) a duração do tratamento térmico para a obtenção do composto 5:17 é muito longa.

Por este motivo, a averiguação da estequiometria foi conduzida por duas rotas diferentes.

- através do cálculo direto das massas inicial e final das amostras e;
- através de análise semi-quantitativa EDX (X ray dispersion energy).

Esta verificação mostrou-se realmente necessária por lidarmos com amostras que possuem samário em sua composição, uma vez que o samário é um material que evapora facilmente durante o processo de fusão dos elementos.

4.1.1 Cálculo da estequiometria através da massa da liga

A tabela 4.1 mostra as amostras confeccionadas no LMM, quando necessário, acompanhadas com a comparação entre a estequiometria inicial desejada e a estequiometria calculada a partir da massa final da liga.¹

As amostras estão separadas segundo as etapas de confecção das mesmas. No primeiro lote foram estudados aditivos químicos que aumentassem a temperatura de Curie do composto 5:17. Como mencionado anteriormente é interessante substituímos o Nd por Sm para tentar obter anisotropia uniaxial no composto 5:17. No entanto, para caracterizar o material através de difração de nêutrons, desejamos encontrar qual a quantidade limite de samário que pode ser adicionada à liga sem que comprometa esse tipo de caracterização, uma vez que samário é um elemento químico que apresenta alta taxa de absorção de nêutrons, sendo esta a razão do estudo no segundo lote. No terceiro lote finalmente procuramos otimizar os bons resultados obtidos no primeiro e segundo lotes.

¹Consideramos que a perda de material durante a fusão se dá tão somente através do samário, onde todos os outros elementos tem suas massas inalteradas. Desta forma estimamos a massa final de samário através da fórmula: $m_{Sm}^f = m_{Sm}^i - (M_{total}^i - M_{total}^f)$

Tabela 4.1: Amostras confeccionadas com base na fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. A estequiometria inicial refere-se àquela utilizada para cálculo das massas dos elementos puros, e a estequiometria final é a da liga resultante após a fusão.

#	Substituição	estequiometria inicial	estequiometria final
primeiro lote			
1		$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$	cálculo não necessário
2	5%Co	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})_{17}$	—
3	10%Co	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Co}_{0,10})_{17}$	—
4	5%Mn	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_{17}$	—
5	10%Mn	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Mn}_{0,10})_{17}$	—
6	5%Ti	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})_{17}$	—
7	10%Ti	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Ti}_{0,10})_{17}$	—
8	5%Cr	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_{17}$	—
9	10%Cr	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,10})_{17}$	—
10	5%Al	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Al}_{0,05})_{17}$	—
11	10%Al	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Al}_{0,10})_{17}$	—
segundo lote			
12	10% Sm	$\text{Nd}_{4,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Fe}_{17}$	—
13	20% Sm	$\text{Nd}_4\text{Sm}_1\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_4\text{Sm}_{0,76}\text{Fe}_{17}$
14	30% Sm	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_{3,6}\text{Sm}_{1,1}\text{Fe}_{17}$
15	40% Sm	$\text{Nd}_3\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_3\text{Sm}_{1,73}\text{Fe}_{17}$
16	40% Sm	$\text{Nd}_3\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_3\text{Sm}_{1,9}\text{Fe}_{17}$
terceiro lote			
17	30% Sm, 10% Co	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{15,3}\text{Co}_{1,7}$	$\text{Nd}_{3,49}\text{Sm}_{1,37}\text{Fe}_{15,3}\text{Co}_{1,69}$
18	30% Sm, 5% Co	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{16,15}\text{Co}_{0,85}$	$\text{Nd}_{3,50}\text{Sm}_{1,37}\text{Fe}_{16,15}\text{Co}_{0,85}$
19	30% Sm, 10% Ti	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{15,3}\text{Ti}_{1,7}$	$\text{Nd}_{3,50}\text{Sm}_{1,76}\text{Fe}_{15,3}\text{Ti}_{1,70}$
20	30% Sm, 5% Ti	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{16,15}\text{Ti}_{0,85}$	$\text{Nd}_{3,49}\text{Sm}_{1,45}\text{Fe}_{16,15}\text{Ti}_{0,85}$

4.1.2 Caracterização semi-quantitativa via análise EDX

A caracterização semi-quantitativa via análise EDX foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, LEO StereoScam 440, com detetores de elétrons secundários e retroespalhados, catodoluminescência e corrente de amostra. Após a focalização da área a ser analisada do material, um sistema acoplado de microanálise química por EDX (X ray dispersion energy) com um detetor de germânio faz a leitura dos raios X espalhados durante um certo intervalo de tempo: 100 segundos no modo semi-quantitativo e por 50 segundos no modo qualitativo. A análise é feita através de programa próprio do fabricante do microscópio, OXFORD Isis (EDX).

Este tipo de caracterização necessita de padrões bem definidos para servir de comparação com o material a ser analisado. No caso foram utilizados os padrões para calibração listados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Padrões utilizados para análise semi-quantitativa via EDX.

átomo	radiação	material padrão
O	K	CaCO_3
Fe	K	Fe
Nd	L	NdF_3
Sm	L	SmF_3

Foram analisadas as seguintes amostras contendo samário: 13, 14 e 15. Estas amostras foram analisadas em vários pontos para verificação da homogeneidade dos materiais.

As análises foram efetuadas em áreas com tonalidade uniforme, e forneceram os valores apresentados na tabela 4.3. Para a amostra 13 houve uma grande concordância com o resultado obtido via cálculo de massas - apresentado na seção anterior. No entanto, mesmo que os resultados obtidos para as amostras 14 e 15

Tabela 4.3: Resultados em porcentagem atômica da análise via EDX. A última coluna refere-se à estequiometria final calculada das amostras 13, 14 e 15, obtida na tabela 4.1.

			%atômica		
	elemento	radiação	análise 1	análise 2	calculada
amostra 13 20% Sm	O	K	5,8	4,9	0
	Fe	K	72,9	73,5	78,1
	Nd	L	18,0	18,1	18,4
	Sm	L	3,3	3,5	3,49
amostra 14 30% Sm	O	K	6,3	5,1	0
	Fe	K	76,9	73,8	78,3
	Nd	L	10,8	13,8	16,6
	Sm	L	6,0	7,4	5,1
amostra 15 40% Sm	O	K	4,5	5,4	0
	Fe	K	74,1	73,4	78,2
	Nd	L	18,0	16,9	13,8
	Sm	L	3,5	4,2	8,0

sejam um pouco diferentes do obtido via cálculo de massas, vale a pena lembrar que a análise EDX é uma análise semi-quantitativa e que serve apenas como uma confirmação dos resultados obtidos via cálculo de massas. Além disso, a análise via EDX inclui o efeito de grãos de óxido, sempre presentes nestas ligas.

Com isto demos por encerrada a verificação da estequiometria do material garantindo assim uma das condições para a formação da fase 5:17 desejada.

4.1.3 Tratamento Térmico para a obtenção da fase 5:17

O tratamento térmico foi realizado usando o forno descrito na seção 3.1.3. Uma vez que a formação da fase 5:17 é extremamente lenta, com durações de tratamento variando entre 30 a 60 dias, foram necessários alguns cuidados para que as amostras não sofressem oxidação.

O primeiro cuidado foi envolver as nossas amostras em folhas de tântalo limpas e encapsulando-as em seguida em tubos de quartzo sob atmosfera levemente rarefeita de argônio (pressão pouco menor que a atmosfera ambiente). Este trabalho foi monitorado e parcialmente executado pelo Eng. Sérgio A. Romero do LMM-IFUSP.

É importante, ao fecharmos os tubos de quartzo, mantermos a pressão de argônio menor que a pressão atmosférica ambiente, uma vez que sob pressão maior, corre-se o risco da atmosfera interna expandir o tubo até o ponto de criar micro vazamentos, ou mesmo o rompimento do tubo. Um tubo bem fechado - isto é, com pressão interna de argônio menor que a pressão atmosférica - ao ser aquecido em uma das pontas cederá um pouco para dentro, pois mesmo que a atmosfera expanda-se com o aumento da temperatura ainda não será o suficiente para que sofra quer explosão ou implosão. Este tipo de verificação para o encapsulamento foi efetuada em todas as amostras antes de prosseguirmos para o estágio seguinte.

Uma vez que as amostras tenham sido encapsuladas, elas foram arranjadas no centro do forno à temperatura de 680 °C. Em intervalos pré-estabelecidos, as amostras foram retiradas e caracterizadas via TMA para acompanhamento do processo de formação da fase 5:17, ou caracterizadas em um sistema magnetômetro-forno resistivo. Estes dois sistemas estão descritos nas seções seguintes, antes de continuarmos nosso estudo dos compostos com base na fase 5:17.

4.1.4 Adição de deutério

Em trabalhos anteriores [6] já foi verificado que a fase 5:17 pura absorve hidrogênio com facilidade a uma temperatura de 120 °C, resultando em um material com $T_c = 300^\circ\text{C}$ - um aumento de quase 70 °C em relação a fase 5:17 pura. Supomos que a mesma facilidade de absorção ocorra com o seu isótopo deutério, tanto para o composto puro quanto para com o material com samário-titânio. Optamos pelo deutério por este apresentar melhor sensibilidade na caracterização por difração de nêutrons.

Em primeiro lugar precisamos estimar quanto deutério o material absorverá para que disponibilizemos o gás para o sistema. De trabalho anterior [6], sabemos que aproximadamente 16 átomos de hidrogênio são absorvidos pela fase 5:17. ou seja:

As amostras utilizadas estão identificadas pela tabela 4.4. A escolha do material D2 é fornecida na seção de caracterização 4.2 mais à frente.

Sendo a temperatura ambiente de 26 °C, e lembrando que os pesos atômicos pertinentes, a constante dos gases $R = 83,1434 \text{ cm}^3\text{bar/mol K}$ e o volume do sistema de $41,704(2) \text{ cm}^3$, através da equação dos gases calculamos o valor da pressão necessária.

Tabela 4.4: Identificação das amostras a serem submetidas ao tratamento de inserção de deutério.

amostra	composição	massa (g)
D1	$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$	1,4811
D2	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{16,15}\text{Ti}_{0,85}$	1,7914

Tabela 4.5: Pressões calculadas para a absorção de 16 átomos de deutério dos materiais D1 e D2 e pressões aplicadas.

amostra	P_{calc} (mbar)	P_{abs} (mbar)
D1	4230	4100
D2	5106	4131

A amostra D1 foi exposta à uma pressão calculada de deutério e em seguida foi colocada no interior do forno regulado a uma temperatura de 100 °C. As pressões calculadas para a inserção de 16 átomos de deutério, e a pressão do gás efetivamente absorvido pelos materiais são apresentados na tabela 4.5

O número de átomos de deutério efetivamente absorvido pode ser então calculado com uma simples regra de três.

Ou seja, temos que a fórmula estequiométrica para a amostra D1 é de $Nd_5Fe_{17}D_{15,5}$ e para a amostra D2 $Nd_{3,5}Sm_{1,5}Fe_{16,15}Ti_{0,85}D_{13,9}$.

4.1.5 Adição de nitrogênio

Além do hidrogênio, outro elemento atraente para inserção intersticial na estrutura cristalina da fase 5:17, e assim aumentarmos ainda mais a temperatura de Curie deste material, é o nitrogênio. A inserção de nitrogênio no Sm_5Fe_{17} além de aumentar o valor da temperatura de Curie também mudou o eixo de anisotropia do material, e tais características seriam muito atraentes também no nosso material.

Como foi estudado em trabalhos anteriores, a fase 5:17 não absorve tão facilmente nitrogênio como o faz com hidrogênio [6]. Pelo menos não com nitrogênio gasoso, que é muito mais estável que o gás hidrogênio. Porém, em um trabalho com ligas $NdFe_{11}$ foi observado que há a possibilidade de introduzirmos este átomo à estrutura cristalina de ligas de terra rara-ferro através de reação química com nitreto de sódio (NaN_3) [74].

O procedimento pode ser listado com os seguintes passos:

1. redução do material a pó (partículas menores que $100\ \mu\text{m}$)
2. adição de NaN_3 na mesma granulometria
3. tratamento térmico a altas temperaturas para reação do sal com o composto
4. limpeza do material

Transformação das amostras em pó Em primeiro lugar, tentamos a moagem utilizando moinhos de bolas, mas logo percebemos que mesmo a baixas velocidades e por curtos intervalos de tempo a fase 5:17 era destruída (verificamos via difração de raios X que o material apresentava padrão amorfo). Passamos então a uma operação manual mais delicada, com almorafiz de ágata. O pó resultante é peneirado através de uma peneira de granulação $0,105\ \mu\text{m}$ (fabricante: Granutest), de forma a podermos garantir o tamanho das partículas.

O conjunto da peneira e do container para o pó foi montado em um vibrador da Fritsch, ajustado por cinco minutos em modo contínuo de vibração. Terminada a operação, a peneira era verificada e caso contivesse resíduos do material, este passava por nova moagem manual, sendo esta operação repetida diversas vezes até a completa redução do material a pó.

Adição de NaN_3 Neste ponto o material teve de ser pesado, uma vez que tínhamos de calcular a massa necessária de NaN_3 para o composto. Em uma primeira estimativa, supomos que o nitrogênio se alojaria da mesma forma que hidrogênio, ou seja, para cada mol do composto haveria absorção de 16 átomos de nitrogênio teríamos que para um grama do composto seriam necessários aproximadamente 0,23g de NaN_3 .

Uma vez pesado o sal, o mesmo era triturado como o composto que desejamos tratar e misturado a ele manualmente. A mistura era então lacrada em um envelope de tântalo e pesada, estando pronta para ser tratada termicamente.

Tratamento térmico II Este segundo tratamento térmico foi feito também no forno convencional ao descrito na seção 3.1.3 do capítulo anterior. Porém como pretendemos tratar o material a altas pressões de nitrogênio (0,4 kgf acima da pressão atmosférica)², o envelope preparado na seção anterior é alojado em um porta amostra de aço e o conjunto colocado dentro de uma retorta de aço que está conectado ao sistema de vácuo descrito anteriormente. A atmosfera interna do tubo é purificada através da evacuação do ar por uma bomba difusora (atmosfera desejada da ordem de 10^{-5} mbar), alternada com a injeção de nitrogênio. Este processo é repetido no mínimo duas vezes, finalizando-se com uma atmosfera positiva de nitrogênio (excesso em relação à pressão atmosférica de 0,1 bar). Esta pressão extra garante que durante a reação química não haja perda de nitrogênio que é liberado pela reação antes do mesmo ser incorporado ao composto.

Programamos o forno na temperatura de tratamento. Quando esta temperatura é alcançada, o forno é deslocado em direção à retorta de aço de modo que a amostra fique alojada no centro do forno. Nesta posição a amostra é aquecida até que a temperatura programada seja alcançada.

A temperatura da amostra em estudo é monitorada por um termopar que é introduzido na retorta de aço e posicionado sobre o centro do envelope, sendo possível desta forma obter as leituras da temperatura na amostra e compará-la com a temperatura programada.

Após o tratamento térmico, se a reação se completava, restava somente o sódio puro e a amostra com nitrogênio. Antes de caracterizá-la, via TMA e/ou via

²A aplicação de pressão extra de nitrogênio é para garantir que o nitrogênio proveniente do sal NaN_3 permaneça no material a ser tratado e não escape para a atmosfera do sistema

magnetômetro-forno resistivo, era necessário retirar o sódio e limpar a superfície do composto remanescente.

Limpeza do material O conteúdo do envelope era colocado em um béquer, e a ele adicionava-se água deionizada para a retirada do sódio. Em contato com a água, o sódio sofre uma intensa reação exotérmica podendo até mesmo soltar algumas centelhas, indicativo de que houve reação no material.

Retirado o sódio, passou-se à limpeza do material utilizando-se uma solução de decapagem preparada no laboratório. Esta solução consiste de 0,25% volumétrico de ácido clorídrico, 1,33% de ácido acético e 98,42% de água deionizada. Após retirada do óxido do material, a solução corrosiva era retirada do material, lavando o material com acetona que era posteriormente retirado pela aplicação de vácuo no material.

4.2 Caracterização dos compostos

Nossa primeira preocupação no desenvolvimento de materiais magnéticos permanentes é se o composto apresenta melhora nas suas propriedades termo-magnéticas, isto é, se o novo material possui uma temperatura de Curie maior. No caso do composto 5:17 não poderia ser diferente, sendo uma das primeiras caracterizações realizadas no material.

Do primeiro lote de amostras da tabela 4.1 da seção 4.1.1 anterior, foi verificado que somente as adições de titânio e cobalto são interessantes para a adição de samário. Sobre o titânio foi observado que sua adição diminui a duração do tratamento térmico necessário para a formação da fase 5:17, passando de 60 dias para um período em torno de 40 dias. Nas amostras com outros aditivos não foi detectada a presença da fase 5:17, ou quando o era, sua temperatura de Curie diminuía.

Figura 4.1: Medidas de temperatura de Curie via TMA das amostras do segundo lote.

Figura 4.2: Medidas de temperatura de Curie via TMA das amostras do terceiro lote.

A figura 4.1 ilustra as medidas de T_c do segundo lote, ou seja, das ligas com substituição gradual de neodímio por samário (amostras 13 a 16), e a figura 4.2 ilustra as medidas de T_c do terceiro lote, ou seja, das ligas com adições de titânio e cobalto onde foi feita a substituição de neodímio por 30% de samário (amostras 17 a 20). A tabela 4.6 fornece os valores de temperatura de Curie do segundo e terceiro lotes, em busca de composições que maximizem T_c .

Tabela 4.6: Medidas de temperatura de Curie (T_c) das amostras confeccionadas com base na composição $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. A estequiometria inicial refere-se àquela utilizada para cálculo das massas dos elementos puros, e a estequiometria final é calculada a partir da massa final da liga resultante após a fusão. Medidas realizadas no TMA.

#	Estequiometria inicial	Estequiometria final	T_c (°C)
primeiro lote			
1	$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$	—	235(2)
2	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})_{17}$	—	115(1.5)
3	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Co}_{0,10})_{17}$	—	189(2)
4	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_{17}$	—	181(2)
5	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Mn}_{0,10})_{17}$	—	141(2)
6	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})_{17}$	—	
7	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Ti}_{0,10})_{17}$	—	
8	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_{17}$	—	
9	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,10})_{17}$	—	
10	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,95}\text{Al}_{0,05})_{17}$	—	
11	$\text{Nd}_5(\text{Fe}_{0,90}\text{Al}_{0,10})_{17}$	—	
segundo lote			
12	$\text{Nd}_{4,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Fe}_{17}$	—	238,6(0,4)
13	$\text{Nd}_4\text{Sm}_1\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_4\text{Sm}_{0,76}\text{Fe}_{17}$	240,8(0,5)
14	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_{3,6}\text{Sm}_{1,1}\text{Fe}_{17}$	260(1)
15	$\text{Nd}_3\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_3\text{Sm}_{1,73}\text{Fe}_{17}$	241(1)
16	$\text{Nd}_3\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Nd}_3\text{Sm}_{1,9}\text{Fe}_{17}$	266(3)
terceiro lote			
17	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{15,3}\text{Co}_{1,7}$	$\text{Nd}_{3,49}\text{Sm}_{1,37}\text{Fe}_{15,3}\text{Co}_{1,69}$	—
18	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{16,15}\text{Co}_{0,85}$	$\text{Nd}_{3,50}\text{Sm}_{1,37}\text{Fe}_{16,15}\text{Co}_{0,85}$	—
19	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{15,3}\text{Ti}_{1,7}$	$\text{Nd}_{3,50}\text{Sm}_{1,76}\text{Fe}_{15,3}\text{Ti}_{1,70}$	270(2)
20	$\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{16,15}\text{Ti}_{0,85}$	$\text{Nd}_{3,49}\text{Sm}_{1,45}\text{Fe}_{16,15}\text{Ti}_{0,85}$	267(1)

O segundo lote, no qual há substituição de neodímio por samário, teve como motivação a melhoria das propriedades magnéticas da composição 5:17 (a anisotropia de planar passa para axial). No entanto, para caracterizar o material através de difração de nêutrons, desejamos encontrar qual a quantidade limite de samário que pode ser adicionada à liga sem que se comprometa esse tipo de caracterização, uma vez que samário é um elemento químico que apresenta alta taxa de absorção de nêutrons, sendo esta a razão do estudo no segundo lote. Esse valor foi determinado como sendo de 30% de samário, e observando-se os valores de T_c do segundo lote, nota-se que esta composição também apresenta um apreciável aumento comparado com a amostra com 100% de neodímio.

Por fim, quando da adição de samário nas ligas com titânio ou cobalto (terceiro lote), obtivemos sucesso apenas com o conjunto samário-titânio. Ao contrário da liga que continha apenas adição de cobalto, a liga samário-cobalto não desenvolveu uma boa cinética de formação do composto 5:17. Como pode ser visto para na figura 4.2(b), para a combinação Sm-5%Co mesmo tratada termicamente por períodos superiores a 60 dias, temos presença considerável de fases que não a fase 5:17 (em torno de 300°C), enquanto que para o material Sm-10%Co não há qualquer indício de formação da fase 5:17.

A combinação de samário-titânio no entanto, além de apresentar valor de temperatura de Curie ligeiramente maior, do que o obtido para o composto com adições de samário e titânio separadamente, também foi mantido o menor período de tratamento térmico para a obtenção da fase 5:17, conforme veremos a seguir.

Confeccionamos as amostras adicionais 21 a 26, com composição semelhante à da amostra 20 ($\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{16,15}\text{Ti}_{0,85}$, $T_c=267^\circ\text{C}$), para observação da evolução da formação da fase 5:17 e os resultados estão apresentados na figura 4.3. Observa-se nesta figura que para 32 dias o sinal referente ao material 2:17 praticamente desaparece. Tal ocorrência é observada principalmente quando a composição total da liga aproxima-se da razão 5:17.

Figura 4.3: Evolução da formação da fase 5:17 em amostra com adições de samário-titânio, observada através da temperatura de Curie (medida em TMA).

Como visto na literatura [6], nos compostos R_2Fe_{17} a adição de átomos intersticiais melhorou as propriedades magnéticas destas fases. Isso serviu de motivação para averiguarmos se melhoria semelhante ocorria com o composto $R_5(Fe,Ti)_{17}$.

Elegemos a composição da amostra 20 ($Nd_{3,5}Sm_{1,5}Fe_{16,15}Ti_{0,85}$) como material base para a inserção dos elementos. Isto porque apesar da temperatura de Curie ser maior na amostra 19, na amostra 20 (30% samário, 5% titânio) obtivemos o composto 5:17 mais facilmente na última, e em tempos de tratamento bem mais curtos. Na figura 4.4 podemos observar a medida termomagnética do material, onde o sinal referente ao composto 5:17 é bastante nítido e sem sinal de fases adicionais. Uma vez que o estudo de adições intersticiais demanda grande quantidade de material, assim que terminamos o estudo do tempo de tempo de tratamento térmico, tratamos termicamente por 30 dias todas as amostras utilizadas em tal estudo (de 21 a 25) de forma a apresentar somente a fase 5:17.

Figura 4.4: Dados termomagnéticos da amostra 20, tratada térmicamente por 32 dias.

Para efetuarmos, ou devido a, a inserção dos elementos intersticiais, os materiais resultantes das adições intersticiais apresentam-se na forma de pó. Na posterior

caracterização magnética e termo-magnética deste material em forma de pó, foi necessário moldá-lo em um formato que fosse de prático manuseio. Isto foi obtido prensando-o na forma de pastilhas de aproximadamente 0,1g.

Com isto, pudemos medir suas propriedades magnéticas no eletroímã (seção 3.2.3), na bobina supercondutora (seção 3.2.4), TMA (seção 3.2.6), e no sistema magnetômetro-forno resistivo (seção 3.2.6).

4.3 Fase 5:17 com deutério

Caracterizamos aqui os dois compostos que sofreram inserção do deutério descritos na seção 4.1.4: uma amostra de Nd_5Fe_{17} puro a ser usado como referência, e uma amostra com composição $(Nd_{0,70}Sm_{0,30})_5(Fe_{0,95}Ti_{0,05})_{17}$ escolhida pelos motivos explicitados na seção anterior.

Figura 4.5: Medidas de temperatura de Curie do composto $Nd_5Fe_{17}D_{13,9}$ (a) no magnetômetro de amostra vibrante e (b) no TMA.

As medidas de T_c (via VSM e TMA) destes materiais com adição de deutério estão ilustradas nas figuras 4.5 e 4.6. Estes compostos antes de passarem pelo processo de deuteração foram avaliados via TMA e foi verificado serem compostos tão somente pela fase 5:17 (figura 4.4).

Nestas medidas observam-se transições magnéticas elevadas em torno de 300°C,

Figura 4.6: Medidas de T_c do composto $\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{16,15}\text{Ti}_{0,85}\text{D}_{13,9}$ (a) no magnetômetro de amostra vibrante e (b) no TMA.

valor consistente com o esperado[6]. No material de comparação $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ deuterado observamos uma transição em $287(3)^\circ\text{C}$, tanto no VSM quanto no TMA.

No material com Sm-Ti deuterado observamos a transição em torno de 305°C quando medida no VSM, mas quando a mesma amostra é medida no TMA o material apresenta outras transições adicionais bem definidas: a primeira em torno de 200°C e a segunda próxima de 350°C . Uma possível explicação pode estar no fato da medida de temperatura de Curie no VSM é bastante demorada (aproximadamente 6 horas de duração), tornando-se uma espécie de tratamento térmico do material Sm-Ti deuterado. Supondo que a inserção de deutério no material Sm-Ti produza um composto mais instável que o material $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ deuterado, eventualmente os átomos de deutério do material Sm-Ti deuterado podem apresentar maior propensão a um rearranjo dentro da estrutura cristalina, ou mesmo a serem expulsos da mesma (como ocorre no processo HDDR³, em comparação com o material $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ deuterado quando tratado termicamente. Qualquer que seja o motivo do rearranjo dos átomos de deutério, a medição da temperatura de Curie

³Sigla referente a ‘hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination’, um complexo processo que consiste basicamente na inserção e posterior retirada de hidrogênio em certos compostos, que tem como finalidade o refinamento da microestrutura de materiais.

no VSM-forno resistivo funcionou como um tratamento térmico parcial, realizada sob pressão de 1 atm de gás inerte (argônio) Um entendimento maior da estrutura do material Sm-Ti deuterado necessitaria medidas de raios X (e/ou de nêutrons) em várias amostras tratadas termicamente a diversas temperaturas e tempos de tratamento.

4.3.1 Medidas de Magnetização de Saturação

Outra medida importante durante o desenvolvimento de um material candidato a ímã permanente é a magnetização de saturação, visto que esta propriedade está diretamente relacionada com o valor de remanência e produto energético máximo (seção 2.1).

Efetuamos medidas de magnetização ($\mu_0 M$) versus campo aplicado (H) de todos os materiais com composição básica Nd_5Fe_{17} realizadas a diversas temperaturas, de 4,2K até 300K, a intervalos de temperatura de 50K no sistema descrito no capítulo anterior, seção 3.2.4, para os materiais com composição Nd_5Fe_{17} , $Nd_5Fe_{17}D_{15,5}$, $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}$ e $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}D_{14}$. Um exemplo de conjunto de medidas para este último material está ilustrado na figura 4.7.

Figura 4.7: Medida de magnetização em função do campo do material $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}D_{14}$ à temperatura de 300K .

Cada um dos conjuntos de dados experimentais (M, H) fornece um valor de magnetização de saturação ($\mu_0 M_s$) através do ajuste dos dados experimentais à fórmula $M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2}\right)$, onde um ajuste polinomial em função de $(1/H)$ foi realizado para altos valores de campo ($H > 30$ kOe).

Por extrapolação ($1/H \rightarrow 0$) e variando-se o número de pontos experimentais ajustados pela função polinomial, obtemos um conjunto de valores para a magnetização de saturação. A figura 4.8 ilustra este tipo de ajuste para a amostra $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}\text{D}_{14}$ a temperatura ambiente (300K).

Figura 4.8: Ajuste de função polinomial aos dados experimentais ($\mu_0 M, (1/H)$) para obtenção dos valores de magnetização de saturação para o composto $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}\text{D}_{14}$ a 300K. Neste caso, o conjunto de ajustes (variando-se o número de pontos ajustados) forneceu o valor $\mu_0 M_s = 1,10$ tesla.

Os resultados das medidas de magnetização de saturação em função da temperatura para os materiais com composição $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15,5}$, $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}$ e $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}\text{D}_{14}$, são apresentados na figura 4.9.

Figura 4.9: Medidas de magnetização de saturação ($\mu_0 M_s$) das amostras com composição básica $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ a diferentes temperaturas.

Observamos na figura 4.9 que há um aumento considerável da magnetização do material $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15.5}$ quando comparamos o mesmo com composição original $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, ao passo que o mesmo não ocorre com o par $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}$ / $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}\text{D}_{14}$.

4.3.2 Espectroscopia Mössbauer

Para obtermos espectros Mössbauer com boa resolução de picos são necessários entre 0,1 a 0,2 gramas de átomos de ferro⁴. No caso da amostra $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}$ seriam necessários entre 0,18 a 0,37 gramas do composto. Essa quantidade de material em forma de pó não é o suficiente cobrir toda a área disponível do porta amostra de lucite. Para obtermos uma distribuição mais homogênea do material e facilitar a distribuição do material por toda a área do porta amostra, adicionamos uma pequena quantidade de finíssimo açúcar refinado previamente moído em um esmeril de ágata. Essa mistura é então prensada entre os discos de lucite que são mantidos unidos com auxílio de fita adesiva.

Desta forma, foram medidos dois espectros Mössbauer à temperatura ambiente: da amostra $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}$ e da amostra $(\text{Nd,Sm})_5(\text{Fe,Ti})_{17}\text{D}_{14}$, cujos espectros estão ilustrados na figura 4.10.

O ajuste destes espectros encontrou dificuldades na determinação das populações nos sítios cristalográficos devido à substituição parcial do ferro por titânio, e do neodímio por samário. Fazendo uma comparação qualitativa com ajustes efetuado no passado pelo professor Rechenberg [6, 75] (como ilustrado na figura 4.11, observa-se que ambos os espectros com hidrogênio e deutério são muito diferentes de seus precursores sem estes átomos intersticiais, sugerindo que a vizinhança local dos sítios de ferro são muito diferentes no material deuterado/hidrogenado comparado aos materiais sem deutério/hidrogênio.

⁴Esta é a quantidade otimizada para a obtenção de um espectro Mössbauer de boa qualidade. Maior quantidade de material torna a amostra opaca à radiação, e menor quantidade gera espectros pouco definidos.

Figura 4.10: Espectros Mössbauer para os compostos (a) $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}$ e (b) $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}D_{14}$. A linha contínua serve como guia visual.

Figura 4.11: Espectros Mössbauer dos compostos (a) $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ [5], (b) $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ [6].

Esta diferença entre os compostos puros com os seus respectivos compostos deutérios indica alterações drásticas nas interações dos átomos de ferro na estrutura cristalográfica. Estas alterações podem ser melhor compreendidas se considerarmos que os átomos de deutério não funcionam como agentes separadores apenas dos átomos de neodímio (ver seção 4.3.3 a seguir), agindo diretamente também nos átomos de ferro.

4.3.3 Medidas de difração de raios X e nêutrons

Calculamos na seção 4.1.4 o número de átomos de deutério absorvidos pela fase 5:17. Nesta seção falaremos do estudo realizado para a localização destes átomos na estrutura.

Para as medidas de difração de raios X utilizamos o equipamento descrito na seção 3.2.1 do capítulo 3, usando um porta amostra especial de silício. Este porta amostra tem o silício cortado na direção de um plano cristalográfico tal que o seu difratograma não apresenta qualquer pico de difração, motivo pelo qual este porta amostra é também conhecido como “zero-background sample holder” (porta amostra com que apresenta padrão de difração nulo). Porém, o próprio material que fixa nosso material ao porta amostra também apresenta um padrão amorfo, e dessa forma, dos dados coletados na região de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com intervalos de $0,05^\circ$, para a análise de refinamento tivemos de descartar a região entre 5° e 20° . A análise Rietveld destes dados foi realizada utilizando o programa de refinamento DBWS.

O ponto de partida para estes refinamentos foi o refinamento dos dados de raios X do composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ puro, que nos forneceu os valores de parâmetro de rede de $a = 20,22 \text{ \AA}$ e $c = 12,33 \text{ \AA}$. Ao compará-la então com o padrão de difração do composto deutariado (figuras 4.12 (a) e (b)) podemos observar que o padrão cristalino se mantém, porém com um significativo desvio das linhas para a esquerda (valores menores 2θ). Isto indica um aumento do volume de célula do composto

5:17. Tomando então os valores obtidos do refinamento do composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ puro, o refinamento do material deuterado forneceu os valores $a = 21,23 \text{ \AA}$ e $c = 12,88 \text{ \AA}$, o que resulta em um aumento de 15% do volume. Estes valores estão em concordância com os valores para o material tratado com hidrogênio obtidos por Book e co-autores [6], que verificaram um aumento de 14,4% de volume, com os valores $a = 21,15 \text{ \AA}$ e $c = 12,87 \text{ \AA}$.

Tabela 4.7: Valores para os diversos compostos 5:17, 17 obtidos através da refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld. Dados de difração de raios X.

composição	a(Å)	c(Å)
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$	20,22	12,33
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15,5}$	21,23	12,88
$(\text{Nd},\text{Sm})_5(\text{Fe},\text{Ti})_{17}$	20,21	12,34
$(\text{Nd},\text{Sm})_5(\text{Fe},\text{Ti})_{17}\text{D}_{14}$	21,23	12,88

Para o refinamento do composto $(\text{Nd},\text{Sm})_5(\text{Fe},\text{Ti})_{17}$ novamente tomamos o composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ como ponto de partida. Neste caso, em uma observação o padrão não difere do padrão sem aditivos (figuras 4.12 (a) e (c)), suspeita que confirmamos com os valores para os parâmetros de rede de $a = 20,21 \text{ \AA}$ e $c = 12,34 \text{ \AA}$. Usando agora estes valores como ponto de partida analisamos a expansão da célula unitário do material $(\text{Nd},\text{Sm})_5(\text{Fe},\text{Ti})_{17}\text{D}_{14}$ (figura 4.12 (c) e (d)). O refinamento Rietveld forneceu também para este último composto um aumento de 15% em volume decorrente dos valores $a = 21,23 \text{ \AA}$ e $c = 12,88 \text{ \AA}$. Estes resultados estão resumidos na tabela 4.7.

A partir destes resultados, o Dr. W. Yelon e Zilli Chu [76] analisaram as amostras $(\text{Nd},\text{Sm})_5(\text{Fe},\text{Ti})_{17}$ e $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15,5}$, através de medidas de difração de nêutrons.

No material $(\text{Nd},\text{Sm})_5(\text{Fe},\text{Ti})_{17}$ a maior dificuldade foi a facilidade com que

Figura 4.12: Difratoograma de raios X das ligas (a) Nd_5Fe_{17} , (b) $Nd_5Fe_{17}D_{15,5}$, (c) $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}$ e (d) $(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}D_{14}$.

o samário consegue absorver nêutrons. Nos estudos com baixo teor de samário (amostras 12 e 13), foi possível refinarmos os momentos magnéticos, fixando-se os valores dos momentos de todos os terra-raras em um valor e os do Fe em outro. Para concentrações mais altas (amostras 14, 19 e 20) não foi tentado e assim como no nosso caso em raios X, o refinamento foi efetuado excluindo-se a região de difração de baixos ângulos. (5-25°). O refinamento das ocupações de sítio não foi afetado, visto que para este tipo de análise o que importa são as regiões de altos ângulos [77].

Já no estudo dos materiais com adição de deutério, o primeiro problema que encontramos foi a localização e ocupação destes átomos intersticiais. Contrariamente ao relatado na literatura [78] os átomos de deutério não se posicionam apenas em sítios próximos ao neodímio.

O segundo fator que dificultou nossa análise cristalográfica foi a ocupação parcial dos sítios ocupados pelos átomos de deutério. Este resultado foi obtido usando dois métodos: através de um mapeamento de Fourier de resíduos (confeccionado por Z. Chu) e através de cálculo de sítios intersticiais disponíveis

No mapeamento de Fourier os sítios eram filtrados desconsiderando-se as distâncias muito próximas dos átomos de neodímio e ferro. Os valores limites utilizados foram de 1,2 Å para a distância entre Fe e D, e de 1,4 Å para a distância entre Nd e D. Estas distâncias são um pouco menores do que as distâncias ideais, mas este cuidado previne que descartemos candidatos que possam ser encontrados em posições fisicamente razoáveis para um átomo tão pequeno quanto o deutério.

No cálculo de sítios tetraédricos intersticiais disponíveis na estrutura, foi utilizado um algoritmo que averiguava os ângulos e distâncias dos 4 vizinhos mais próximos, o que forneceu cerca de uma centena de possíveis sítios intersticiais. Estes foram então testados no refinamento e aqueles que apresentavam pouca ou nenhuma ocupação foram descartados.

Estes dois métodos forneceram resultados muito próximos entre si, e em ambos

apenas dois sítios cristalográficos possuem valor de ocupação igual a 1. Foram realizados testes fixando o programa para rodar com a ocupação total dos sítios (ou seja, valor de ocupação igual a 1). Nestes testes, não foi possível fazer o refinamento Rietveld convergir.

O valor do número de ocupação é um número que indica a probabilidade do átomo de ser encontrado no sítio cristalográfico. Considerando que o átomo de deutério funciona como um agente afastador dos átomos de neodímio e ferro, existe sempre uma probabilidade do átomo não ser absorvido pela rede em determinado ponto. Isto, e o cálculo da composição estequiométrica através da massa absorvida de deutério nos conduziram à hipótese de ocupações parciais dos sítios ocupados pelo deutério. Com os valores do ajuste final calculamos a fórmula estequiométrica para o composto 5:17 deuterada e obtemos a fórmula $Nd_5Fe_{17}D_{17,4}$. Este valor está próximo da estequiometria obtida através do cálculo de massas $Nd_5Fe_{17}D_{15,5}$.

Tabela 4.8: Valores obtidos, para os diversos compostos 5:17, no refinamento da estrutura cristalina via Método de Rietveld. Medidas de difração de nêutrons (e respectivo refinamento) realizadas por Z. Chu.

difração de raios X		
composição	a(Å)	c(Å)
Nd_5Fe_{17}	20,22	12,33
$Nd_5Fe_{17}D_{15,5}$	21,23	12,88
$(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}$	20,21	12,34
$(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}D_{14}$	21,23	12,88
difração de nêutrons		
Nd_5Fe_{17}	20,23	12,34
$Nd_5Fe_{17}D_{15,5}$	21,19	12,88
$(Nd,Sm)_5(Fe,Ti)_{17}$	20,23	12,36

Figura 4.13: (a) Plano basal do composto cristalino $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ - Nd esferas maiores e claras, Fe=esferas menores e escuras [7]; (b) plano basal do composto cristalino $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15.5}$ - vermelho=neodímio, verde=ferro, azul=deutério.

Os resultados obtidos na análise por difração de nêutrons podem ser comparados com os de difração de raios X na tabela 4.8. Com as informações fornecidas pelo estudo de sítios intersticiais, foi elaborada a figura comparativa 4.13, onde o item (a) ilustra o plano basal do composto cristalino $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ [7], e a figura 4.13b ilustra o plano basal do composto cristalino $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15.5}$ resultante de nosso trabalho.

4.4 Material Nitrogenado

Para as amostras nitrogenadas, os resultados são fornecidos pela tabela 4.9. A figura 4.14 ilustra a medida de T_c da amostra N9 em VSM acoplado a forno resistivo.

As amostras N1, N2 e N3 foram descartadas por terem sido amorfizadas via “mechanical alloying”. A amostra N6 não apresentou melhoria magnética, uma vez que não reagiu na baixa temperatura empregada no tratamento térmico.

Figura 4.14: Curvas de magnetização em função da temperatura amostra tratada a 350 °C por 6 horas. Observe

Estudando-se a tabela 4.9, notamos que em geral a absorção do nitrogênio não ocorre na amostra toda, permanecendo parte da mesma como material sem nitrogênio (amostras N7, N8 e N9 apresentam uma transição a temperaturas em torno de 250°C, característica do material puro). Porém é estranho que nas amostras tratadas à menor temperatura (300°C, por 3 horas), a T_c de quase 270 °C do material Sm-Ti, diminua tanto ao ponto de quase atingir o valor de T_c da amostra Nd_5Fe_{17} pura(235°C).

Tabela 4.9: Medidas de T_c das amostras com composição $(\text{Nd}_{3,5}\text{Sm}_{1,5}\text{Fe}_{16,15}\text{Ti}_{0,85})$ tratadas termicamente com NaN_3 tratadas a diferentes temperaturas (T), por diferentes intervalos de tempo (t). T_{c1} e T_{c2} referem-se às temperaturas de Curie medidas em materiais que apresentem mais de uma transição.

amostra	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (horas)	T_{c1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{c2} ($^{\circ}\text{C}$)	equipamento
N3	300	6	–	–	VSM
N4	300	20	266,0(1,5)	–	TMA
			239(5)	–	VSM
N5	300	3	234(5)	264(3)	VSM
N7	350	3	261(5)	298(3)	VSM
N8	350	20	244(6)	289(3)	VSM
N9	350	6	266(5)	298(3)	VSM

Isto mais o fato de persistir um sinal magnético não desprezível mesmo a altas temperaturas (400 a 500 $^{\circ}\text{C}$) como pode ser visto na curva da figura 4.14 que podemos atribuir a $\text{Fe-}\alpha$, nos induz a questionar em que ponto do processo houve a formação dessa fase, comprometendo a fase 5:17. De qualquer forma, a presença de $\text{Fe-}\alpha$ inviabiliza o uso de material nitrogenado em ímãs permanentes.

4.5 Resumo dos resultados apresentados neste capítulo

Temos para o composto 5:17 os seguintes importantes resultados:

1. a hidrogenação eleva a temperatura de Curie destes compostos, chegando a atingir $T_c = 300^\circ\text{C}$;
2. o espectro Mössbauer destes compostos é muito complexo e com samário-titânio se torna impraticável de ser analisado;
3. através de difração de raios X e difração de nêutrons conseguimos determinar os sítios cristalográficos dos átomos de deutério do composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15,5}$;
4. a adição de nitrogênio nestes compostos eleva T_c , porém decompoe o composto 5:17, o que inviabiliza sua utilização em ímãs permanentes.

Capítulo 5

Compostos Nanocristalinos

Nesta parte de nosso trabalho, analisamos três grupos de materiais:

- sistema $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ com adição de 3% TiC, que chamaremos daqui por diante de sistema ϕ ;
- sistema $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ com adição de TiC, que chamaremos daqui por diante, de *sistema $\phi + \text{Fe}_3\text{B}$* (por ser um possível precursor do nanocristalino composto pelas fases Fe_3B , fase ϕ e $\text{Fe-}\alpha$)
- sistemas $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{9,5}\text{Fe}_{94,5}\text{B}_6$, ambos com adição de TiC, que chamaremos daqui por diante de *sistema $\phi + \text{Fe-}\alpha$* (por serem possíveis precursores do nanocristalino composto pelas fases ϕ e $\text{Fe-}\alpha$)

A obtenção de material magnético nanoestruturado baseado em ligas Nd-Fe-B depende fortemente do processo de obtenção do material, e requer alguma limitação do crescimento dos grãos. Uma das formas mais comuns de atingir-se este objetivo é por meio de adições intersticiais, como foi demonstrado desde a primeira aparição dos ímãs nanocristalinos (exchange spring magnets) ricos em terra-rara [52, 50]. Branagan e McCallum [36] verificaram que a adição de Ti a ligas Nd-Fe-B conduz à supressão de dendritos de $\text{Fe-}\alpha$. A adição de C previne

a formação de dendritos de TiB_2 e também melhora o refinamento de grão [61]. Kramer e colaboradores [79] verificaram que no composto $\text{Nd}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{TiC}$, a adição de TiC altera a cinética de crescimento de tal forma que pode ser obtida uma microestrutura mais uniforme em toda a fita, o que conduz a uma melhoria das propriedades magnéticas.

Antes de passar para o estudo detalhado destes grupos, chamamos a atenção para as medidas de análise térmica diferencial de materiais amorfos com essas composições, ilustradas nas figuras 5.1 e 5.2. Através desta análise observamos diferentes comportamentos de cristalização nos materiais com adição de TiC . Enquanto que os materiais que dão origem ao sistema ϕ (figura 5.1a) e aos sistemas $\phi + \text{Fe-}\alpha$ (figura 5.2b) apresentam eventos de cristalização e fusão bem definidos e localizados, o material que produz o sistema $\phi + \text{Fe}_3\text{B}$ (figura 5.2) apresenta eventos que ocorrem em temperaturas diversas. Este último gráfico nos indica uma possível dificuldade para a formação de um nanocristalino do tipo “exchange-spring” a partir da composição $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + \text{TiC}$.

Figura 5.1: Análise térmica diferencial das ligas (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 3\% \text{ TiC}$ e (b) $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$ ambas sem tratamento térmico, para a determinação das temperaturas de cristalização das fases que se formarão no material nanocristalino.

Figura 5.2: Análise térmica diferencial da liga $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{TiC}$ sem tratamento térmico, para a determinação das temperaturas de cristalização das fases que se formarão no material nanocristalino.

5.1 Sistema estequiométrico $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 3\% \text{TiC}$ (fase ϕ)

É possível obter melhorias consideráveis usando TiC para o material $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [63, 36, 37]. A estabilidade do precipitados de TiC em meio à liga matriz garante, durante o tratamento térmico dos materiais, que o TiC mantenha-se no papel de limitador físico do crescimento de grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, o que reflete-se nas propriedades magnéticas duras do material.

Figura 5.3: Ciclo de histerese típico da liga $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 3\% \text{TiC}$ tratado por 3 minutos a 700°C . Valores obtidos para campo coercivo $H_c = 796 \text{ MA/m}$ ($=10 \text{ kOe}$), e $(BH)_{max} = 76 \text{ kJ/m}^3$ ($=9,6 \text{ MGOe}$).

Como no caso do neodímio ($2\% \text{TiC}$, $H_c = 9,8 \text{ kOe}$, $(BH)_{max} = 17 \text{ MGOe}$ [37]), as propriedades magnéticas do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ monofásico apresentam valores atraentes em suas propriedades magnéticas para a fabricação de ímãs permanentes como pode ser verificado na histerese típica ilustrada na figura 5.3. O desacoplamento a baixos campos pode ser resultado de uma possível oxidação que ocorra durante o tratamento térmico, principalmente oxidação do terra-rara e assim condizir à formação de uma pequena quantidade de material magneticamente mole (pos-

sivelmente Fe- α) como pode ser observado na medida de temperatura de Curie ilustrada na figura 5.4 (transição a 700°C).

Figura 5.4: Medida de temperatura de Curie do material $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 3\%\text{TiC}$. As transições correspondem a fase ϕ (300°C) e a Fe- α (770°C).

Com este ensaio garantimos que a liga estequiométrica com praseodímio e TiC desenvolve melhorias semelhantes às da liga com neodímio, e assim pudemos prosseguir com o estudo do efeito do TiC em ligas nanocristalinas do tipo ‘exchange spring’.

5.2 Sistema $(\text{Nd,Pr})_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ (fases $\phi + \text{Fe}_3\text{B}$)

Nesta seção trataremos dos sistemas $(\text{Nd,Pr})_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, que sem a adição de TiC dão origem a materiais nanocristalinos compostos pelas fases ϕ , Fe_3B e Fe- α [59, 57]. Dois conjuntos de amostras foram estudados: o conjunto $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ onde se variou a porcentagem de TiC e o conjunto $(\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x})_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{TiC}$ com x variando de 0 a 1.

Para as fitas confeccionadas a partir desta liga via “melt spinning”, obtivemos difratogramas típicos de um material amorfo como ilustrado na figura 5.5.

Figura 5.5: Difratograma de raios X para a fita sem tratamento térmico, obtida via “melt spinning” a partir da liga $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\%\text{TiC}$.

Para a obtenção dos compostos nanocristalinos a partir do precursor amorfo, utilizamos tratamentos térmicos convencionais em forno resistivo como descrito na seção 3.1.3. O principal cuidado a ser tomado nestes tratamentos é o controle de crescimento de grãos. As melhores propriedades magnéticas destes materiais podem ser obtidas para tempos de tratamento bastante curtos, ou seja, da ordem de 3 a 5 minutos. As amostras são envolvidas em invólucros de tântalo, dispostos em um tubo de vidro. O tubo está acoplado a um sistema de troca de gases equipado com bombas mecânica e difusora. A atmosfera interna do tubo é purificada através da evacuação do ar pelas bombas mecânica e difusora (atmosfera desejada da ordem de 10^{-5} mbar), alternada com a injeção de argônio, finalizando com 1 atm de argônio.

O forno é então conduzido até o tubo onde encontra-se a amostra, o que torna possível a rápida interrupção do tratamento térmico. Além da amostra, foi também

inserido, próximo a esta, um pedaço de terra-rara¹ que funciona como captador de impurezas remanescentes da purificação da atmosfera. As amostras foram tratadas em diversas temperaturas e logo a seguir caracterizadas magneticamente.

Os ciclos de histerese das amostras pertencentes ao conjunto $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}$ onde se variou a porcentagem de TiC estão ilustrados na figura 5.6 e os valores de campo coercivo e produto energético máximo estão na tabela 5.1. Podemos observar uma significativa deterioração das propriedades magnéticas duras do material à medida em que adicionamos o carbeto de titânio (TiC), em comparação com o material sem TiC. Para 0,5% de TiC temos que o melhor valor obtido para H_c foi aproximadamente metade do valor obtido para o material sem o carbeto [8].

Tabela 5.1: Tabela com os valores de campo coercivo e produto energético máximo das ligas $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ com adições graduais de TiC.

%TiC	H_c	$(BH)_{max}$
0	$340 \pm 10 \text{ kA/m}$ ($4,3 \pm 0,1 \text{ kOe}$)	$103 \pm 3 \text{ kJ/m}^3$ ($13,0 \pm 0,5 \text{ MGOe}$)[8]
0,5	$160 \pm 10 \text{ kA/m}$ ($2,0 \pm 0,1 \text{ kOe}$)	$50 \pm 1 \text{ kJ/m}^3$ ($6,4 \pm 0,1 \text{ MGO}$)
1	$56 \pm 2 \text{ kA/m}$ ($700 \pm 20 \text{ Oe}$)	$28 \pm 1 \text{ kJ/m}^3$ ($3,5 \pm 0,1 \text{ MGOe}$)
2	$20,0 \pm 1,4 \text{ kA/m}$ ($251 \pm 18 \text{ Oe}$)	$9,6 \pm 1 \text{ kJ/m}^3$ ($1,2 \pm 0,1 \text{ MGOe}$)
3	$13 \pm 1 \text{ kA/m}$ ($160 \pm 15 \text{ Oe}$)	$5,8 \pm 1 \text{ kJ/m}^3$ ($0,7 \pm 0,1 \text{ MGOe}$)

¹A temperatura de tratamento é muito inferior que a temperatura de fusão do terra-rara. Mesmo assim, tomamos o cuidado de selecionar sempre o elemento correspondente àquele presente na liga a ser tratada.

Figura 5.6: Ciclos de histerese magnética das amostras (a) $Pr_4Fe_{78}B_{18}$, (b) $Pr_4Fe_{78}B_{18} + 0,5\%TiC$, (c) $Pr_4Fe_{78}B_{18} + 1\%TiC$ e (d) $Pr_4Fe_{78}B_{18} + 3\%TiC$ (todas as amostras apresentadas nesta figura foram tratadas termicamente).

Com base nos resultados obtidos através das medidas de M em função de H , levantamos a hipótese de que o carbono estivesse afetando a cinética de formação dos cristalitos [80] não se ligando ao titânio. Por este motivo, confeccionamos estas mesmas composições com a adição do carvão de titânio já cristalizado.

No entanto, apesar da mudança no processo de confecção da amostra, os mesmos resultados insatisfatórios para as medidas de M em função de H foram obtidos, indicando a deterioração das propriedades magnéticas.

Neste contexto, surgiu a seguinte questão: “seria possível que sistemas do tipo $(\text{Nd,Pr})_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ não dessem origem a sistemas nanocristalinos do tipo ‘exchange-spring’ quando da adição de titânio-carbono?”. E na tentativa de encontrar uma resposta para esta questão, a estratégia escolhida foi de confeccionar ligas $(\text{Nd,Pr})_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ com adição de titânio-carbono onde primeiramente se testaria amostras somente com neodímio e subsequentemente se faria uma substituição gradual de neodímio por praseodímio até o limite de 100% de praseodímio. Este estudo revelou alguns resultados bastante interessantes. Na figura 5.7 estão ilustrados os ciclos de histerese das amostras com diferentes composições de neodímio-praseodímio, e na tabela 5.2 são apresentados os valores de campo coercivo e produto energético máximo para estes sistemas.

Tabela 5.2: Valores de campo coercivo e produto energético máximo para as ligas $(\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x})_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{ TiC}$.

x	H_c (kA/m)	BH_{max} (kJ/m ³)
0	13 (2)	5,8 (0,7)
0,5	48 (16)	24(1)
1	215 (16)	35 (1)

Figura 5.7: Evolução das curvas de histerese dos sistemas $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{TiC}$.

Através dos resultados de M em função de H para estas amostras pode-se observar que, mesmo para o material contendo somente neodímio, as propriedades magnéticas não são tão atraentes quanto as do material sem o carbeto de titânio, ou seja, o sistema $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ [57]. A substituição gradual de neodímio por praseodímio somente aumenta a degenerescência das propriedades magnéticas do material. Para as amostras com 100% de praseodímio o campo coercivo é praticamente nulo.

A análise via espectroscopia Mössbauer da amostra com 100 % de praseodímio revelou somente a formação da fase Fe_3B e $\text{Fe-}\alpha$. Este resultado está em concordância com a análise de Rietveld dos dados de difração de raios X (picos característicos da fase $\text{Fe-}\alpha$, e para Fe_3B 2θ). Na figura 5.8 estão ilustrados os resultados das duas análises para a amostra com 100% de praseodímio e na tabela 5.3 são apresentados os valores de parâmetros de rede e campo hiperfino para as fases Fe_3B e $\text{Fe-}\alpha$.

Tabela 5.3: Espectroscopia Mössbauer e ajuste Rietveld do difratograma de raios X, para o material $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$.

Mossbauer				
fase	sítio	Campo Hiperfino (T)	Isomer Shift	% área
Fe- α		33,07	-0.10	36,3
Fe ₃ B	1	28,25	-0,05	56,3
	2	26,27	-0,06	
	3	22,58	0,02	
Difração de raios X				
fase	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	% molar	% massa
Fe ₃	8,62	4,33	88	96
Fe- α	2,87		12	4

Efetuamos também medidas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer para os materiais com 100% de neodímio. Estas medidas estão ilustradas na figura 5.9, e apontaram a presença da fase ϕ , Fe_3B e $Fe-\alpha$. No entanto, não é possível determinar com precisão as porcentagens da fase ϕ via espectroscopia Mössbauer, pois como a concentração da fase ϕ é muito baixa, o sinal referente a esta fase se confunde com o ruído experimental. Por isso, apesar do material com neodímio apresentar um ajuste visualmente melhor, ele não corresponde à realidade visto que só foram ajustadas as fases $Fe-\alpha$ e Fe_3B , quando nitidamente podemos ver na difração de raios X a presença da fase ϕ nesta amostra.

Já nas medidas de difração de raios X a presença da fase ϕ se torna mais nítida. Por este motivo, estão sendo efetuados ensaios para obtermos medidas de difração mais nítidas e assim possamos efetuar uma análise Rietveld também nesses materiais e nos materiais com 50% de neodímio.

Para as ligas com neodímio e substituições parciais de praseodímio, as medidas magnéticas ainda apresentam ciclos de histerese onde o campo coercivo ainda é alto, provavelmente indicando a presença da fase ϕ nestas amostras. Efetuando-se medidas Mössbauer e difração de raios X para estes materiais, encontramos grande dificuldade em quantificar a população de fase ϕ . Nas duas formas de caracterização estrutural, baixas populações podem ser facilmente confundidas com o erro experimental, efeito que aumenta em nosso caso exponencialmente devido à complexidade da célula cristalográfica da fase ϕ .

Figura 5.8: Análise estrutural do material $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 3\% \text{ TiC}$, tratado termicamente a 700°C por 5 minutos (a) Dados de difração de raios X com ajuste Rietveld e (b) dados de espectro Mössbauer com refinamento. Ambos ilustram presença predominante de $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_3B .

Figura 5.9: (a) Difração de raios X e (b) espectro Mössbauer da liga $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ + 3% TiC, tratada termicamente a 720°C por 3 minutos.

Apesar de não ter sido possível determinar a porcentagem das fases via espectroscopia Mössbauer, foi aplicado um modelo aos dados de magnetização para estimar o número de e a natureza das fases presentes. Kramer e colaboradores [81] propuseram um modelo empírico para caracterização de compostos multifásicos, que está explicitado na equação 5.1:

$$M(H) = \sum_n \frac{2M_F^S}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{(H \pm H_c)}{H_c} \tan \left(\frac{\pi S}{2} \right) \right] \quad (5.1)$$

onde n é o número de fases componentes da amostra, M_F^S é a magnetização de saturação da fase componente com o campo coercivo H_c e S é a quadratura do material. A grandeza quadratura S estima o quão “quadrada” é o ciclo de histerese da fase em questão ($S = M_r/M_s$)².

Apesar deste modelo não ter origem em princípios fundamentais, ele pode ser útil para uma estimativa do número e natureza das fases presentes, além de fornecer alguma informação a respeito da homogeneidade do material magnético. Fizemos vários ensaios e ajustes magnéticos nos materiais com 50%Nd e 100% Nd, uma vez que, estes ainda apresentam propriedades magnéticas duras e deste modo nos interessa determinar que fases são responsáveis por estas propriedades. Na figura 5.10 estão ilustrados dois exemplos da aplicação do modelo para as amostras com (a) 100% de neodímio e (b) 50 % de neodímio.

Tabela 5.4: Valores obtidos com o ajuste empírico dos ciclos de histerese.

		$M_{sat}(\%M_{tot})$	H_c (Oe)	S
50%Nd	fase1	30(5)	2500(400)	0.68(3)
	fase2	70(5)	640(74)	0.68(3)
100%Nd	fase1	56(5)	2600(200)	0.69(3)
	fase2	44(5)	680 (120)	0.58(4)

Resultados para o material com 50 % de neodímio, apontam que este material

²Um fator de quadratura $S = 1$ (um) corresponde a um ciclo de histerese perfeitamente quadrado. Ímãs de NdFeB processados por HDDR apresentam $S = 0,51$ [82]

Figura 5.10: Resultado do ajuste do modelo empírico aplicado aos dados de magnetização em função do campo para as amostras com 100 e 50% de neodímio.

possui mais ‘fase mole’ (fase 2, com 670 Oe) do que fase dura (fase 1, com 2,4 kOe), o que é razoável, uma vez que o material apresenta um ciclo de histerese que não é interessante para a confecção de ímãs permanentes.

No caso da amostra com 100 % de neodímio, a porcentagem magnética de ‘fase dura’ ultrapassa a de ‘fase mole’, comportamento que já constatamos em nanocristalinos do tipo ‘exchange-spring’ com altos valores de campo coercivo e BH_{max} . Outra questão surge com o número de fases: sabemos que temos 3 fases presentes, e no entanto o ajuste fornece convergência melhor quando efetuamos o ajuste com duas fases.

Chamamos a atenção ao seguinte ponto: o que chamamos de ‘fase dura’ e ‘fase mole’ não são necessariamente as fases puras ϕ e $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Fe-}\alpha$, respectivamente, visto que podemos claramente observar que as fases 1 e 2 não tem os mesmos valores esperados para as fases $(\text{Pr,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (10 kOe) e $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Fe-}\alpha$ ($<< 200$ Oe) respectivamente.

Se considerarmos que a fase ‘dura’ é na verdade uma mistura das três fases com maior concentração de fase ϕ (sem no entanto atingir valores suficientes para que o nanocristalino tenha alto campo coercivo), e que a fase ‘mole’ é uma mistura das três fases com maior concentração das fases $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Fe-}\alpha$, os resultados do ajuste tomam um novo significado.

Nossa dificuldade em interpretar estes resultados provém do modelo teórico de Kneller e Hawig (modelo partindo de princípios fundamentais), onde o nanocristalino tem o tamanho de grão ideal [83]. Consideramos que as interações de troca surjam quando os grãos entram em contato um com o outro. Quando o tamanho de grão excede o alcance da interação de troca, a interação entre grãos ainda ocorre, mas agora de forma parcial. Desta forma a anisotropia do grão deve ser dividida em duas partes: uma parte devido ao núcleo do grão que se desacoplou da interação (parte desacoplada), e a parte que está em contato com a superfície do grão vizinho e que está sobre a influência da interação de troca (parte acoplada).

Han e colaboradores [84] determinaram assim as constantes de anisotropia efetivas das partes dura e mole de um nanocristalino do tipo ‘exchange-spring’.

No caso de material desacoplado, as interações não se resumem apenas a interações entre fase dura e fase mole puras. Antes, temos uma combinação dos compostos, de forma a formar uma fase dura com anisotropia efetiva menor que a da fase ϕ , e uma fase mole com anisotropia efetiva um pouco maior que as de $Fe_3B/Fe-\alpha$. Este raciocínio também explicaria a existência de três fases, mas que funcionam de fato como duas.

Tabela 5.5: Estimativa para as porcentagens de fases ϕ e $Fe-\alpha/Fe_3B$, supondo que na fase mole 10% da magnetização provenha da fase ϕ , e que na fase dura 60% provenha da fase ϕ .

	fase	$M_{sat}(\%M_{tot})$
50%Nd	ϕ	25
	$Fe-\alpha/Fe_3B$	75
100%Nd	ϕ	38
	$Fe-\alpha/Fe_3B$	62

Apenas para efeitos de ilustração vamos superestimar que na fase ‘dura’, a fase ϕ colabore com 60% de magnetização, e que na fase ‘mole’ ela colabore com 10% de magnetização (isto pois os valores baixos dos dois campos coercivos destas fases não dão muita margem para grandes quantidades de fase ϕ em ambas). Então revendo os valores para os materiais da tabela 5.4, teríamos como resultados os valores da tabela 5.5.

5.3 Sistemas $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$ (fases $\phi + \alpha\text{-Fe}$)

Para as fitas precursoras do sistema $\phi + \text{Fe-}\alpha$ com adição de 3% TiC observamos dois comportamentos. As fitas sem tratamento térmico do primeiro lote com composição $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, confeccionadas no Ames Laboratory, apresentaram padrão amorfo, enquanto que as fitas sem tratamento térmico com composição $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$ confeccionadas no LMM-IFUSP apresentaram um padrão nanocristalino. A estrutura nanocristalina se apresentou mesmo para as amostras fabricadas com altas velocidades de resfriamento do “melt spinner”. Na figura 5.11 estão ilustrados o padrão amorfo e padrão nanocristalino dos dois conjuntos de amostras.

Figura 5.11: Difratomogramas de raios X para fitas sem tratamento térmico, obtidas via “melt spinning” (a) da liga $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, ejetada a 20m/s (confeccionada no Ames Lab) e (b) da liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, ejetada a 20m/s, confeccionada no LMM-IFUSP.

Apesar da liga $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ ser teoricamente mais apropriada para o nosso estudo, ou seja, a partir desta se obtém o material nanocristalino através de tratamento térmico do precursor amorfo, resolvemos investir na liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$, pois o material nanocristalino resultante desta apresenta melhores propriedades estruturais e magnéticas quando da adição de TiC. Podemos observar na figura 5.12 a comparação magnética entre estas duas composições.

Figura 5.12: Histereses dos materiais (a) $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$ tratado a 750°C , por 1 minuto e (b) $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$ as cast.

Uma das propriedades estruturais que está intimamente ligada ao campo coercivo é o tamanho de grão. É bem conhecido que quanto menor o tamanho de grão, em geral, têm-se maiores campos coercivos. No caso da liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, o tamanho de grão é da ordem de 20 nm, enquanto que para a liga $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, o tamanho de grão é da ordem de 30 nm, ou seja, 50% maior do que o da liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$. Estes valores de tamanho de grão foram determinados através da fórmula de Scherrer:

$$g = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_{hkl}} \quad (5.2)$$

onde K tem valor 0,9 ou 1, $B = \Delta\theta$ é a largura a meia altura do pico, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ_{hkl} é o ângulo do plano de difração de índice hkl . Os valores de tamanho de grão assim determinados confirmam a tendência de melhores propriedades magnéticas para a liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$.

Repetimos aqui o cuidado de confeccionar lotes de ligas usando carvão de titânio já formado, uma vez que havia a suspeita de que o carbono isolado impedisse a formação do nanocristalinos (vide seção 5.2). No entanto, verificamos que tanto a adição de carvão já cristalizado, quanto dos elementos em separado não afeta o resultado final neste sistema, como pode ser visto na figura 5.13.

Estes resultados não eram esperados para a liga “as-cast”, o que nos conduziu ao estudo das propriedades do material em função da velocidade da roda do “melt spinner”, visto que este parâmetro está diretamente relacionado à taxa de resfriamento do material confeccionado. Desejamos verificar a variação das propriedades magnéticas com a variação da taxa de resfriamento a fim de obter o melhor material cristalino obtido diretamente via “melt spinning”. Os resultados estão apresentados na figura 5.14 e na tabela 5.6.

Figura 5.13: Medidas de magnetização em função do campo aplicado de algumas fitas “as-cast” da liga $Pr_{9,5}Fe_{84,5}B_6 + 3\%TiC$, (a) e (b) referem-se à liga com carbono e titânio adicionados separadamente, enquanto (c) e (d) são de ligas com TiC cristalizado

Tabela 5.6: Valores para o campo coercivo e produto energético máximo para diferentes velocidades da roda utilizadas na confecção das amostras.

velocidade	15 m/s	20 m/s	25 m/s	30 m/s
H_c médio	8,1(3)	8,3(2)	8,6(2)	8,1(2)
$(BH)_{max}$ médio	2,8(6)	12,6(9)	12,6(1,2)	9.3(1,3)
Máximo H_c	8,6	8,8	8,9	8,3
Máximo $(BH)_{max}$	9,7	14,2	14,4	11,4

Figura 5.14: Medidas de magnetização versus campo aplicado de algumas fitas “as-cast” da liga $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$ produzidas com diversas velocidades da roda do “melt spinner”: (a) 15 m/s, (b) 20 m/s (c) 25 m/s e (d) 30 m/s. Os gráficos menores correspondem às derivadas $\partial\sigma/\partial H$ de cada curva de histerese.

Como podemos observar por estes dados, a melhor velocidade se encontra em torno de 20 a 25 m/s. Apesar do material resfriado a 25 m/s apresentar valores ligeiramente maiores de campo coercivo e produto energético, podemos observar na comparação entre as figuras 5.14 (b) e (c) que no gráfico de histerese deste último já há indícios de desacoplamento a baixos campos. Neste contexto escolhemos a velocidade de 20 m/s para estudar o efeito da substituição do praseodímio por neodímio no sistema $(Nd,Pr)_{9,5}Fe_{84,5}B_6 + 3\% \text{ TiC}$.

Figura 5.15: Valores de campo coercivo e de produto energético máximo do material $(Pr_{x/100}Nd_{(1-x)/100})_{9,5}Fe_{84,5}B_6 + 3\% \text{ TiC}$, onde x varia de 0 a 100 % de praseodímio.

A figura 5.15 ilustra os valores médios de campo coercivo, produto energético máximo, obtidos para as ligas $(Nd_{1-x}Pr_x)_{9,5}Fe_{84,5}B_6 + 3\% \text{ TiC}$. Observamos que, para este sistema, em todo o intervalo de substituição de neodímio por praseodímio não há perda do comportamento “exchange spring” para estes materiais, ou seja, os valores de H_c e $(BH)_{max}$ permanecem praticamente constantes e as curvas de

histerese são típicas de materiais nanocristalinos bem acoplados. Além disso, os valores de campo coercivo obtidos para as nossas ligas possuem valores de campo coercivo 29% superiores, e o produto energético máximo pode atingir valores até 16% superiores aos obtidos em ligas semelhantes apenas com neodímio, ($B_c = 6,6$ kOe $BH_{max} = 12$ MGOe [79]).

Através de refinamento pelo método de Rietveld em medidas de difração de raios X é possível obtermos informações a respeito da porcentagem em massa das fases presentes em nosso composto. Tal análise nos interessa por dois motivos além do acadêmico (comparação com o modelo de Kneller e Hawig). Primeiro, a pesquisa nos nanocristalinos volta-se principalmente na busca por composições tais que a quantidade de fase magneticamente dura seja muito menor que a fase magneticamente mole, de tal forma que a fase mole (normalmente desprovida de terra-rara) proteja a fase dura (normalmente rica em terra-rara). Desta forma, a determinação das quantidades de cada fase presente torna-se um importante instrumento para o desenvolvimento de novas composições para este tipo de material (Até o momento, a composição mais pobre em terra-rara para os ‘exchange-spring’ é a composição 4-78-18 estudada na seção anterior). Também com a compreensão da população de fases pode-se desenvolver mecanismos mais eficientes de proteção contra a corrosão destes ímãs.

Para efetuarmos análise pelo método de Rietveld é necessário coletarmos um grande número de contagens para uma boa definição de picos de raios X. Este cuidado implica em caracterizações extremamente longas e caras. Por este motivo, antes de fazermos tais medidas em todos os materiais, efetuamos uma caracterização rápida em todo o lote. Na figura 5.16 observamos que todos os materiais $(Pr_xNd_{1-x})_{9,5}Fe_{84,5}B_6 + 3\%TiC$ (x variando de 0 a 1) possuem um padrão comum ao do material com 100%Pr (figura 5.16, $x = 1$). Este último difratograma foi medido já nas condições para análise por Método de Rietveld.

Figura 5.16: Difrátogramas de raios X dos compostos $(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, onde x varia de 0 a 0,75 (2 horas de aquisição), e medição mais detalhada do composto $x = 1$ (13 horas de aquisição).

Nas medidas de espectroscopia Mössbauer novamente observamos que todos os materiais $(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$ (x variando de 0 a 1) possuem espectros semelhantes, onde alguns espectros ajustados podem ser visto na figura 5.17. A tabela 5.7 fornece os resultados obtidos no refinamento dos espectros Mössbauer das ligas $(\text{Nd,Pr})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{TiC}$.

Figura 5.17: Espectros Mössbauer dos compostos $(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$, onde x varia de 0 a 1.

amostra	Nd	fase	ID.	campo hiperfino	shift	DQ	% área
HR001	0	dubleto			-0,11	0,89	1,8
		Fe- α		33,6	-0,13		14,0
		ϕ	1	29,0	-0,34	0,05	
			2	28,5	-0,12	0,25	
			3	25,3	-0,26	0,01	
			4	33,0	-0,05	0,50	84,2
			5	22,1	-0,38	-0,17	
			6	23,5	0,05	0,35	
HR010	25	Fe- α		33,2	-0,14		13,9
		ϕ	1	28,9	-0,36	0,07	
			2	28,4	-0,11	0,24	
			3	33,1	-0,05	0,60	82,6
			4	24,9	-0,23	0,09	
			5	23,4	-0,58	-0,12	
			6	24,7	-0,12	-0,19	
		HR012	50	Fe- α		33,12	-0,14
ϕ	1			27,26	-0,16	0,17	
	2			29,64	-0,27	0,06	
	3			24,63	-0,09	-0,17	86,0
	4			32,43	-0,02	0,75	
	5			19,67	-0,46	0,63	
	6			26,23	-0,41	0,17	
Continua na próxima página.							

Continuação da página anterior.							
amostra	Nd	fase	ID.	campo hiperfino	shift	DQ	% área
HR004	100	Fe- α		33,6	-0,14		13
		ϕ	1	29,0	-0,35	0,05	
			2	28,6	-0,10	0,23	
			3	33,1	-0,07	0,38	87
			4	25,3	-0,26	-0,02	
			5	22,1	-0,37	-0,27	
			6	23,8	-0,01	0,35	

Na figura 5.18 estão ilustrados o refinamento Mössbauer e a análise Rietveld efetuados para o material $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$. A tabela 5.8 fornece os valores obtidos para os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento dos dados de difração de raios X do material $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$. A título de comparação, no difratograma de raios X estão indicados os pontos referentes às fases moles Fe- α e Fe_3B , que quando contrapostos com os resultados da liga 4:78:18 (figuras 5.9 e 5.8) claramente nota-se aqui a presença das fases Fe- α e ϕ , esta última apresentando um padrão bem definido, enquanto que nas ligas 4-78-18 havia preponderância das fases moles Fe- α e Fe_3B .

Tabela 5.8: Valores obtidos pelo ajuste Rietveld dos dados de difração de raios X da liga $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$.

fase	a (Å)	c (Å)	% molar	% massa
fase ϕ	8,81	12,22	10	68
Fe- α	2,88		90	32

Figura 5.18: Medidas feitas no material $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$: (a) difratograma de raios X, contendo dados experimentais e refinamento via método de Rietveld; (b) espectro Mössbauer contendo dados experimentais e o espectro refinado.

Das medidas de difração de raios X e de espectroscopia Mössbauer, obtivemos como resultados do refinamento destas caracterizações que há uma maior formação da fase magnética dura ϕ ($\approx 70\%$ massa) do que da fase magnética mole Fe- α ($\approx 30\%$ massa), em ambos os refinamentos. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos anteriormente para $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ sem TiC [8], onde a fase majoritária era a fase ϕ .

Ainda, considerando a composição de nossa liga, $\text{Pr}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$, que está dentro do triângulo $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}/\text{Fe-}\alpha$ (vide figura 5.19, na discussão de formação de fases a seguir), mas próxima a linha que liga os compostos $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e Fe- α , devemos esperar que estas duas fases sejam as fases dominantes em nossa liga. As porcentagens de massa calculadas para a liga são: 81% massa de fase ϕ , 5% de massa de Fe_3B e 14% de massa de fase Fe- α , em concordância razoável com nossa análise via Método de Rietvel e ajustes dos espectros Mössbauer.

Com isto, temos dois diferentes nanocristalinos ‘exchange spring’ com boas propriedades magnéticas em que a fase majoritária não é a fase magneticamente mole (Fe- α , Fe_3B), mas sim a fase magneticamente dura ϕ . Ainda do trabalho anterior, foi verificado que um material com curva de histerese parcialmente desacoplada (semelhante à curva de histerese do material $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}+3\%\text{TiC}$, figura 5.8) era formado por uma quantidade significativa de material duro (40% em massa).

Tudo indica que a confecção de nanocristalinos com boas propriedades magnéticas duras, conforme previsto por Kneller e Hawig [83], onde a fase mole seria majoritária (90%) assim envolvendo e protegendo o material magnético duro contra a corrosão torna-se impraticável, uma vez que compostos que apresentam tal estrutura - ou seja, fase magnética mole majoritária - não apresentam propriedades magnéticas desejadas para um ímã permanente.

5.4 Formação de Fases

Figura 5.19: Composições das amostras estudadas, de amostras da literatura e das fases envolvidas, sem considerar a presença de TiC.

Três possibilidades surgem que justifiquem o sucesso da adição de TiC no sistema Fe- α e o fracasso no sistema Fe₃B, dentro do grupo dos nanocristalinos. A primeira está relacionada a um possível papel da adição de TiC sobre a formação das fases nestes sistemas multifásicos durante o tratamento térmico. A segunda relaciona-se a um possível efeito da substituição de Nd por Pr, que poderia impedir a cristalização de alguma fase, tal como ocorre na formação da fase 5:17 no sistema Pr-Fe [11]. A terceira, por sua vez, refere-se à possível não-formação de TiC a partir dos elementos adicionados, C ou Ti, como discutido por Barrera [80]. Discutamos cada uma delas brevemente:

5.4.1 Papel da adição de TiC sobre a formação das fases

Sabemos que a formação das fases não ocorre no mesmo momento nem de forma instantânea, mas é antes um processo dinâmico com base ou na concentração local dos elementos formadores das fases, ou de pontos de nucleação que induzam ao crescimento dos cristais das fases.

No caso da liga $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, a formação de uma das fases, por exemplo o Fe_3B , induz à uma mudança na concentração local, que se torna ligeiramente mais saturada de átomos de praseodímio ao redor da fase Fe_3B recém-formada. Esta maior concentração de Pr induz à formação da fase ϕ . Temos como consequência novo ‘déficit’ de terra-rara o que induz novamente a cristalização da fase Fe_3B ; e assim sucessivamente as fases vão sendo formadas em meio ao líquido amorfo. Desta forma, criam-se condições para a formação de fases mole e dura intercaladas de forma a maximizar as propriedades magnéticas de “exchange spring”.

Quando adiciona-se o carbeto, espera-se que os cristais de TiC formem núcleos de cristalização dispersos na liga amorfa. Um tratamento térmico dessa liga resultaria em diversos pontos de cristalização graças a esses núcleos, que ao mesmo tempo restringem o crescimento dos grãos.

O possível efeito do TiC sobre este processo pode ser observado a partir das curvas de análise térmica diferencial. Sem a adição de TiC, verificam-se apenas dois eventos, em temperaturas próximas, que podem ser associados à cristalização das fases Fe_3B e ϕ , assim como os eventos de fusão destas fases, em temperaturas mais elevadas. Com adição de uma pequena quantidade de TiC (1%, figura 5.20), os dois eventos de cristalização continuam em temperaturas próximas, o que pode ser observado ao compararmos com a liga que não contém TiC na figura 5.20. Com adição maior de TiC (3%), contudo, os eventos passam a ocorrer em temperaturas mais distanciadas entre si, como já mostrado na Figura 5.1, o que é acompanhado pela obtenção de baixos valores de campo coercivo, como mostrado na Figura 5.6d.

Figura 5.20: Acima em destaque: gráfico da análise térmica diferencial (ATD) da amostra $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 1\% \text{ TiC}$ amorfa. Abaixo, ampliação da região de 600°C, para comparação dos dados de ATD da amostra (a) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ [8] e (b) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18} + 1\% \text{ TiC}$.

Para o material estudado por McCallum (sistema ϕ), os cristais de TiC funcionam como núcleos de cristalização da fase ϕ , e ao mesmo tempo funcionam como limitante real do crescimento de grãos. Porém, durante a formação de fases das ligas do sistema $\phi + \text{Fe}_3\text{B}$, o material possui agora a fase mole adicional durante o processo de cristalização. Num composto trifásico como no nosso caso, é provável que o carbeto TiC torne-se o núcleo de cristalização das fases Fe_3B e de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ indiscriminadamente, quebrando-se assim o esquema de fases dura e mole intercaladas. Isto compromete as interações de troca entre as mesmas de forma irreversível o que provoca a perda do comportamento “exchange spring”, a característica mais interessante dos ímãs nanocristalinos.

5.4.2 Efeito da substituição de Nd por Pr

A segunda alternativa refere-se à própria substituição de neodímio por praseodímio. Em estudo anterior sobre a formação da fase 5:17 nos sistemas Nd-Fe, Nd-Pr-Fe e Pr-Fe [11], foi verificado que não é possível cristalizar aquela fase utilizando-se a terra-rara praseodímio.

Verificamos que no novo sistema com adição de TiC, a liga de neodímio apresenta valores de campo coercivo em 50% menores em relação à liga de neodímio sem adição de TiC 5.2, e com a substituição de neodímio por praseodímio, observamos a ocorrência do mesmo tipo de inibição na formação das fases do “exchange spring”.

5.4.3 Possível não-formação de TiC a partir de C ou Ti

A última alternativa refere-se à não-formação do carbeto a partir dos elementos Ti e C. Se isso ocorrer, a presença do C não-combinados poderia prejudicar a formação da estrutura nanocristalina, como sugerido por Barrera [80] para diversos sistemas (Nd,Pr)FeB. No entanto, nos dois sistemas - Fe_3B e $\text{Fe}-\alpha$ - não houve diferença

entre adicionarmos o carvão diretamente na liga, ou adicionarmos os elementos em separado. Assim, uma vez que a temperatura de fusão do TiC (quando os átomos de Ti dissociam-se dos de carbono) é muito elevada [62], podemos descartar a possibilidade do carbono isolado ser o elemento prejudicial para a formação da estrutura nanocristalina.

5.4.4 Diagrama de fase

Os diagramas de fases encontrados na literatura contribuem pouco para a compreensão do efeito do TiC sobre as ligas estudadas, obtidas por melt-spinning, uma vez que eles são diagramas de equilíbrio, enquanto a solidificação rápida associada a esta técnica leva a estruturas fora do equilíbrio.

Figura 5.21: Diagrama Fe-B, segundo Massalski e colaboradores [9].

A fase Fe₃B, por exemplo, é encontrada em diversas das amostras obtidas e não é uma fase estável do sistema Fe-B, conforme descrita por Massalski e colaboradores [9] (ver figura 5.21). As fases intermetálicas estáveis deste sistema são apenas Fe₂B,

e FeB. Na composição correspondente a Fe₃B (25 % at.Fe), o sistema apresenta, em temperatura ambiente, as fases Fe- α e Fe₂B. Este campo é originado pelo campo Fe- γ + Fe₂B, o qual, por sua vez, é gerado por reação eutética a 1174 °C. Em uma solidificação rápida a partir de um líquido que apresente uma relação Fe:B em torno de 3:1 (como ocorre com a composição Pr₄Fe₇₈B₁₈), a difusão necessária para a formação das fases Fe- γ e Fe₂B não ocorre, dando lugar assim à formação da fase Fe₃B, que não exige difusão destes elementos (esta fase metaestável é descrita em vários trabalhos, a partir de amostras obtidas por melt-spinning; Kahn e colaboradores [85] descreveram em 1982 três diferentes estruturas cristalinas para a mesma). Como a terra-rara é insolúvel nesta fase, a sua difusão ocorreria mesmo em um resfriamento rápido, dando origem à fase ϕ .

Figura 5.22: Exemplo de seção politérmica: Nd-Fe-B, segundo Matsuura e colaboradores [10]. Diagrama modificado retirado do trabalho do dr. Neiva [11].

Os diagramas de equilíbrio trifásicos Nd-Fe-B e Pr-Fe-B mantêm, evidentemente, coerência com o diagrama de equilíbrio Fe-B. Em princípio, seria possível que a presença da terra-rara levasse a fase Fe₃B a se tornar estável. Não há, contudo, qualquer evidência neste sentido. O diagrama Nd-Fe-B proposto por

Matsuura e colaboradores [10] (vide figura 5.22), por exemplo, não apresenta esta fase. Na região correspondente a composições próximas de 4-78-18, estes autores apresentam o equilíbrio Fe- ϕ -Fe₂B, com uma calha partindo do eutético binário $L \rightarrow Fe + Fe_2B$ e chegando a uma reação de transição $L + Fe_2B \rightarrow NdFe_4B_4 + Fe$. Estudos sobre o diagrama de equilíbrio Pr-Fe-B [86, 11] também não indicam a fase Fe₃B. Nenhum destes estudos, contudo, envolveu muitas amostras nesta região.

5.5 Resumo dos resultados apresentados neste capítulo

Um resumo dos principais resultados apresentados neste capítulo são:

1. A adição de TiC na liga Pr₂Fe₁₄B produz um material com alto valor de campo coercivo, o que indica que o carbeto auxilia a formação de uma estrutura nanocristalina da fase ϕ .
2. A adição de TiC nos sistemas $\phi + Fe_3B$ não apresenta melhorias nas propriedades magnéticas dos mesmos, e sim dificulta a formação da fase ϕ , o que resulta em materiais magnéticos com baixos valores de campo coercivo:
 - (a) uma adição de cerca de 0,5% TiC já é o suficiente para deteriorar as propriedades magnéticas da liga com praseodímio;
 - (b) na liga com neodímio a adição de TiC tem efeito menos deteriorativo do que nas ligas de praseodímio, onde praticamente não há presença da fase ϕ ;
 - (c) através da caracterização estrutural via espectroscopia Mössbauer nestes materiais não foi possível determinar a porcentagem em massa da fase ϕ , devido à baixa porcentagem desta fase nestas ligas;

- (d) através de ajuste via modelo magnético empírico, previmos a presença e a natureza de fases duras e moles do material. Estas fases são misturas de fases ϕ , Fe_3B e $\text{Fe-}\alpha$.
3. A adição de TiC nas ligas do sistema $\text{Fe-}\alpha$ produziu um nanocristalino com características excepcionais:
- (a) os valores de campo coercivo e produto energético máximo superam os valores obtidos para o mesmo tipo de material confeccionado com neodímio;
 - (b) a adição de TiC não melhora as propriedades magnéticas tanto para a liga com neodímio quanto para a liga com praseodímio;
 - (c) foram realizados refinamentos por Método de Rietveld e espectroscopia Mössbauer. Foi obtido como resultado que a porcentagem de fase dura ϕ é muito maior que a de fase mole $\text{Fe-}\alpha$.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, foram estudados materiais magnéticos com potencial para serem usados na produção de ímãs de alta performance: o sistema 5:17 e três sistemas nanocristalinos a base de (Nd,Pr)FeB. O estudo destes materiais forneceu interessantes informações estruturais e de propriedades físicas e químicas. No caso do sistema 5:17 e do sistema nanocristalino $\phi + \text{Fe}_3\text{B}$, nosso trabalho apontou limitações para o uso destes materiais em ímãs permanentes. Já no caso do sistema $\phi + \text{Fe-}\alpha$, não apenas este sistema apresentou as propriedades ideais para um material adequado à fabricação de um ímã permanente nanocristalino, como o mesmo foi obtido diretamente da técnica de resfriamento rápido, ou seja, sem tratamento térmico.

Os materiais foram caracterizados via difração de raios-X, difração de nêutrons, espectroscopia Mössbauer, análise térmica diferencial e medidas magnéticas. As condições para a obtenção dos materiais com as melhores propriedades magnéticas foram estabelecidas.

Para o sistema 5:17, determinamos o limite máximo de substituição de neodímio por samário para efeitos de caracterização por difração de nêutrons é de 30% atômico. No entanto, o teor de samário inserido não foi suficiente para que a anisotropia planar se torne uniaxial (requisito necessário para a obtenção de material

magneticamente duro). Mesmo assim a caracterização do material com samário nos forneceu informações a respeito dos sítios intersticiais ocupados pelo samário que não seriam possíveis num estudo de $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$ puro. Outro resultado interessante foi o fato de que apesar do cobalto e do titânio fornecerem fases 5:17, o titânio além de fornecer maior temperatura de Curie também diminui consideravelmente o tempo de formação da fase 5:17. Estas duas características atraentes foram levadas em conta no caso da preparação do material com a adição de samário.

Durante a inserção de átomos como deutério e nitrogênio, constatamos que há considerável aumento da temperatura de Curie da fase 5:17. Os átomos de deutério foram localizados via difração de raios X e nêutrons, e concluímos que sua presença no material aumenta a distância interatômica não apenas dos átomos de neodímio mas também dos átomos de ferro.

Na comparação dos materiais com inserção de deutério com os respectivos materiais precursores, constatamos novamente que o material $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ com adição de deutério apresenta um significativo aumento de sua magnetização de saturação. Já para o material com adições de samário e titânio, M_s mantém-se praticamente a mesma comparada com seu precursor não deuterado. Este resultado mostra as complexidades das interações magnéticas deste material.

Constatamos durante as tentativas de inserção de átomos de nitrogênio a fragilidade e instabilidade do composto 5:17. Observamos um significativo aumento de T_c da fase 5:17, mas a inserção de átomos de nitrogênio resulta em uma dissociação da fase 5:17 dando lugar a formação da fase $\text{Fe-}\alpha$. Este resultado torna impraticável a fabricação de ímãs permanentes a partir da fase 5:17 nitrogenada.

Para os nanocristalinos, foram estudados três grupos de materiais com adições de carbeto de titânio. Fitas metálicas foram obtidas via solidificação rápida a partir de ligas (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (b) $(\text{Nd,Pr})_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, (c1) $(\text{Nd,Pr})_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ e (c2) $(\text{Nd,Pr})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$ com adição de 3% TiC. Os materiais do tipo (b) são normalmente precursores de nanocristalinos compostos pelas fases $\phi + \text{Fe}_3 + \text{Fe-}\alpha$, tendo

sido chamados neste trabalho de sistema $\phi + \text{Fe}_3\text{B}$. Os materiais do tipo (c) são normalmente precursores de nanocristalinos compostos pelas fases $\phi + \text{Fe-}\alpha$, tendo sido chamados neste trabalho de sistema $\phi + \text{Fe-}\alpha$. As fitas do tipo (b) e (c1) foram submetidas a um tratamento térmico convencional para desenvolvimento de suas propriedades nanocristalinas, enquanto que as fitas do tipo (c2) apresentaram propriedades nanocristalinas diretamente após a confecção via resfriamento rápido.

A motivação para a inserção de TiC foi controlar o tamanho do grão, ou seja, obter um material nanocristalino com grãos menores do que o material sem TiC, e portanto, melhorar o valor de campo coercivo destes materiais. Este efeito foi observado com sucesso nos materiais do tipo (c2), onde observamos via difração de raios X que o tamanho de grão destes materiais é 50% menor que materiais a base de NdPrFeB sem TiC.

Para o sistema $\phi + \text{Fe}_3\text{B}$, constatamos que a adição de TiC não auxilia no desenvolvimento de propriedades magnéticas duras. Ao contrário, observamos que o sistema encontra dificuldades na formação da fase ϕ . Esta dificuldade é menor para os sistemas com neodímio, e se torna maior com a substituição por praseodímio chegando a valores muito baixos de campo coercivo.

Nos nanocristalinos do sistema $\phi + \text{Fe-}\alpha$, no entanto, encontramos resultados bastante promissores. Para a composição (c1) encontramos valores muito baixos de coercividade, e por este motivo resolvemos investir na composição (c2).

O resultado mais promissor e surpreendente foi encontrado para o sistema $(\text{Nd,Pr})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$, para o qual o material nanocristalino se forma diretamente do processo de resfriamento rápido e sem grandes dificuldades. Mesmo as fitas que porventura apresentem propriedades magnéticas duras não adequadas para um ímã, passam a apresentar propriedades atraentes após um rápido tratamento térmico.

Concluimos que à medida em que o teor de terra-rara nos nanocristalinos diminui, a adição de TiC dificulta a formação dos compostos nanocristalinos. Através

do diagrama de fases, podemos observar que o composto do sistema Fe_3B encontra-se no limite do sistema $\text{Fe}-\alpha$, Fe_3B e ϕ . Com isso este sistema é o mais crítico e passível de sofrer deterioração com qualquer perturbação que imponhamos ao equilíbrio de fases nanocristalinas.

Através das técnicas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer confirmou-se que as fases predominantes no sistema $(\text{Nd,Pr})_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$, são as fases ϕ e $\text{Fe}-\alpha$, onde a fase ϕ é a fase majoritária. Este sistema, como o sistema $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ obtido via ‘flash annealing’, possui como fase majoritaria a fase ϕ ao invés da fases $\text{Fe}-\alpha$. Estes resultados para a porcentagem em massa de fases do material nanocristalino bem acoplado magneticamente, difere completamente dos dados de literatura disponíveis para o material nanocristalino a base de NdFeB obtido via tratamento convencional.

Uma vez que o campo de pesquisa sobre sistemas 5:17 com substituições por (Sm,Ti) e sistemas nanocristalinos com adição TiC ainda não havia sido muito explorado, conclui-se que todo o conhecimento adquirido com este trabalho pode ser muito bem aproveitado no desenvolvimento de ímãs permanentes de alta performance.

Referências Bibliográficas

- [1] Y. Lao. In “Proceed. of the 18th. Intern. Workshop on High Performance Magnets and Their Applications,” (N. Dempsey e P. de Rango, eds.), pág. 28 (Annecy, France, 2003).
- [2] P. Campbell. <http://www.magnetweb.com/design.htm>.
- [3] R. A. McCurrie. *Ferromagnetic Materials – Structure and Properties* (Academic Press Inc., San Diego, California, 1994).
- [4] J. Herbst, J. Croat, F. Pinkerton e W. Yelon. *Physical Review B*, **29** (7), (1984) págs. 4176–4178.
- [5] J. Nozières e H. Rechenberg. *Journal of Applied Physics*, **70** (10), (1991) págs. 6125–6127.
- [6] D. Book, L. R. de Angulo, C. Manwaring, I. Harris, A. Neiva, H. Rechenberg e F. Missell. In “Proc. do Eighth Intl. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys,” (C. Manwaring, D. Jones, A. Williams e I. Harris, eds.), págs. 325–334 (Univ. Birmingham, Birmingham, UK, 1994).
- [7] Z.-Q. Gu, Y.-N. Xu e W. Ching. *Journal of Applied Physics*, **87** (9), (2000) págs. 4753–4755.

- [8] R. K. Murakami. *Propriedades magnéticas e estruturais de Pr-Fe-B nanocristalino obtido via 'Flash Annealing'*. Tese de Mestrado, IFUSP, 1999.
- [9] T. Massalski, T. Murray, L. Bennett e H. Baker, eds. (American Soc. of Metals, Metals Park, Ohio, EUA, 1986).
- [10] Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujiwara, M. Sagawa e K. Osamura. *Japanese Journal of Applied Physics*, **24**, (1985) págs. L635–.
- [11] A. C. Neiva. *Diagramas de fases de interesse para a produção de ímãs permanentes Pr-Fe-B e Sm-Ti-Fe*. Tese de Doutorado, IFUSP, 1993.
- [12] W. Rodewald e M. Katter. In “Proceed. of the 18th. Intern. Workshop on High Performance Magnets and Their Applications,” (N. Dempsey e P. de Rango, eds.), pág. 52 (Annecy, France, 2003).
- [13] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials* (Addison–Wesley Publishing Company, Reading, Massachussetts, 1972).
- [14] K. H. J. Buschow. *Mat. Sci. Repts.*, **1 (1)**, (1986) págs. 1–63.
- [15] H. Kronmüller, K. D. Durst e M. Sagawa. *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, **74 (3)**, (1988) págs. 291–302.
- [16] E. C. Stoner e E. P. Wohlfarth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A- Mathematical and Physical Sciences*, **240 (826)**, (1948) págs. 599–642.
- [17] E. Girt e K. Krishnan. *Applied Physics Letters*, **76 (13)**, (2000) págs. 1746–1748.
- [18] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag e J. Becker. *Journal of Applied Physics*, **38 (3)**, (1967) págs. 1001–1002.

- [19] K. Buschow, A. V. Diepen e H. Wijn. *Solid State Communications*, **15 (5)**, (1974) págs. 903–906.
- [20] M. Campos, F. Landgraf, N. Saito, S. Romero, A. Neiva, F. Missell, E. Obrucheva, B. Jalnin, E. de Moraes e S. Gama. *Journal of Applied Physics*, **84 (1)**, (1998) págs. 368–373.
- [21] M. McCaig. *Permanent Magnets in Theory and Practice* (Pentech Press Limited, Plymouth, Devon, Londres, 1977).
- [22] K. Strnat. *Ferromagnetic Materials*, volume 4 (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [23] H. Senno e Y. Tawara. *IEEE Transactions on Magnets*, **10 (2)**, (1974) págs. 313–317.
- [24] G. C. Hadjipanayis, E. J. Yadlowsky e S. H. Wallins. *Journal of Applied Physics*, **53 (3)**, (1982) págs. 2386–2388.
- [25] P. Tenaud. *Analyse Expérimentale des Mécanismes de Coercitivité dans les aimants Nd–Fe–B frittés*. Tese de Doutorado, Université Joseph Fourier - Grenoble I - França, 1988.
- [26] R. K. Mishra, G. Thomas, T. Yoneyama, A. Fukono e T. Ojima. *Journal of Applied Physics*, **52 (3)**, (1981) págs. 2517–2519.
- [27] A. E. Ray e S. Liu. In “Proc. 12th. Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications,” , volume 1pág. 552 (Canberra, 1992).
- [28] K. Kumar. *Journal of Applied Physics*, **63**, (1987) pag. R13.
- [29] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto e Y. Matsuura. *Journal of Applied Physics*, **55 (6)**, (1984) págs. 2083–2087.
- [30] J. Croat, J. Herbst, R. Lee e F. Pinkerton. *Journal Applied Physics*, **55 (6)**, (1984) págs. 2078–2082.

- [31] W. Rodewald e M. Katter. In “Proceedings da 18th on High Performance Magnets and Their Applications,” (N. Dempsey e P. de Rango, eds.), págs. 52–66 (Annece, France, 2004).
- [32] M. Kramer, Y. Xu, K. Dennis, I. Anderson e R. McCallum. *IEEE Transactions on Magnetism*, **39** (5), (2003) págs. 2971–2973.
- [33] L. Serrona, A. Sugimura, N. Adachi, T. Okuda, A. Nakanishi e M. Motokawa. *Applied Physics Letters*, **82** (11), (2003) págs. 1751–1753.
- [34] H. Kato, T. Miyazaki, M. Sagawa e K. Koyama. *Applied Physics Letters*, **84** (21), (2004) págs. 4230–4232.
- [35] M. Willson, S. Bauser, S. Liu e M. Huang. *Journal of Applied Physics*, **93** (10), (2003) págs. 7987–7989.
- [36] D. Branagan e R. McCallum. *Journal of Alloys and Compounds*, **230** (2), (1995) págs. 67–75.
- [37] D. Branagan e R. McCallum. *Journal of Alloys and Compounds*, **245**, (1996) págs. 15–19.
- [38] F. Herbst. *Reviews of Modern Physics*, **63** (4), (1991) págs. 819–898.
- [39] W. Tang, K. Dennis, Y. Wu, M. Kramer, I. Anderson e R. McCallum. *IEEE Transactions on Magnetism*, **40** (4), (2004) págs. 2907–2909.
- [40] Y. Kaneko. In “Proceedings da 18th on High Performance Magnets and Their Applications,” (N. Dempsey e P. de Rango, eds.), págs. 40–51 (Annece, France, 2004).
- [41] G. Schneider, F. Landgraf, V. Villas-Boas, G. Bezerra, F. Missell e A. Ray. *Materials Letters*, **8** (11-12), (1989) págs. 472–476.

- [42] F. Landgraf, G. Schneider, V. Villas-Boas e F. Missell. *Journal of Less-Common Metals*, **163**, (1990) págs. 209–218.
- [43] A. Neiva, F. Landgraf e F. Missell. *Journal of Alloys and Compounds*, **190**, (1992) págs. 69–72.
- [44] A. Neiva e F. Missell. In “Proc. do Eighth Intl. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys,” (C. Manwaring, D. Jones, A. Williams e I. Harris, eds.), págs. 315–324 (Univ. Birmingham, Birmingham, UK, 1994).
- [45] X.-Z. Wang, K. Donnelly, J. M. D. Coey, B. Chevalier, J. Etourneau e T. Berureau. *Journal of Materials Science*, **23** (1), (1988) págs. 329–331.
- [46] X. Zhong, R. Radwanski, F. de Boer, T. Jacobs e K. Buschow. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **86** (2-3), (1990) págs. 333–340.
- [47] J. M. D. Coey e L. H. Sun. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **87** (3), (1990) págs. L251–L254.
- [48] J. M. Moreau, L. Paccard, J. P. Nozières, F. P. Missell, G. Schneider e V. Villas-Boas. *Journal of Less Common Metals*, **163** (2), (1990) págs. 245–251.
- [49] W. Yelon, H. Luo, M. Chen e F. Missell. *Journal of Applied Physics*, **85** (8), (1999) págs. 5693–5695.
- [50] R. McCallum, A. Kadin, G. Clemente e J. Keem. *Journal of Applied Physics*, **61** (8), (1987) págs. 3577–3579.
- [51] E. Kneller. *IEEE Transactions on Magnetics*, **27** (4), (1991) págs. 3588–3600.
- [52] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies e M. Leonowicz. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **101** (1-3), (1991) págs. 360–362.

- [53] R. Coehoorn, D. B. de Mooji, J. P. W. B. Duchateau e K. H. J. Buschow. *Journal de Physique*, **49 C8–part I**, (1988) págs. 669–670.
- [54] M. V. P. Altoé, C. E. Echer e G. Thomas. *Nanostructured Materials*, **8 (1)**, (1997) págs. 19–28.
- [55] M. Uehara, T. Konno, H. Kanekiyo, S. Hirosawa, K. Sumiyama e K. Suzuki. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **177–181**, (1998) págs. 997–998.
- [56] J. Ding, Y. Liu, P. G. McCormick e R. Street. *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, **123 (3)**, (1993) págs. L239–L242.
- [57] M. V. P. Altoé, M. S. Lancarotte, H. R. Rechenberg, F. P. Missell e J. M. González. *IEEE Transactions on Magnets*, **31 (6)**, (1995) págs. 3614–3616.
- [58] V. Villas-Boas, S. A. Romero e F. P. Missell. In “Proceedings do Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys,” (F. P. Missell, V. Villas-Boas, H. R. Rechenberg e F. J. G. Landgraf, eds.), pág. 31 (World Scientific, Singapore, 1995).
- [59] V. Villas-Boas, S. A. Romero e F. P. Missell. *Journal of Applied Physics*, **81 (8)**, (1997) págs. 4434–4436.
- [60] S. Hirosawa, H. Kanekiyo e M. Uehara. *Journal of Applied Physics*, **73 (10)**, (1993) págs. 6488–6490.
- [61] D. Branagan, M. Kramer e R. McCallum. *Journal of Alloys and Compounds*, **244**, (1996) págs. 27–39.
- [62] D. Strzêciwild e Z. Wokulski. *Cryst. Res. Technol.*, **35 (5–6)**, (1999) págs. 777–784.

- [63] D. Branagan e R. McCallum. *Journal of Alloys and Compounds*, **218** (2), (1995) págs. 143–148.
- [64] D. Branagan e R. McCallum. *Journal of Alloys and Compounds*, **244**, (1996) págs. 40–47.
- [65] S. Hirosawa, H. Kanekiyo, Y. Shigemoto e T. Miyoshi. In “Proc. do 18th International Workshop on High Performance Magnets and Their Applications,” (N. Dempsey e P. de Rango, eds.), págs. 655–666 (Annecy, France, 2004).
- [66] N. J. Grant. In “Proceedings da 5th International Conference on Rapidly Quenched Metals,” (S. Steeb e H. Warlimont, eds.), págs. 1–24 (Amsterdam, North-Holland, 1985).
- [67] M. V. P. Altoé. *Propriedades Magnéticas e Microestrutura em liga Fe-6,4% Silício obtida por solidificação rápida*. Tese de Doutorado, EPUSP, 1992.
- [68] A. D. dos Santos. *Anisotropia e magnetostricção em ligas amorfas ferromagnéticas*. Tese de Mestrado, IFUSP, 1986.
- [69] P. J. Wojtowicz e M. Rayl. *Physical Review Letters*, **20** (23), (1968) págs. 1489–1491.
- [70] R. P. Guertin, J. E. Crow, F. P. Missell e S. Foner. *Physical Review B*, **17** (5), (1978) págs. 2183–2191.
- [71] V. V. B. Gomes. *Propriedades magnéticas de compostos ferromagnéticos $R_2(Fe_{1-x}M_x)_{14}B$* . Tese de Mestrado, IFUSP, 1988.
- [72] R. A. Young. *The Rietveld Method* (Oxford University Press, 1993).
- [73] H. R. Rechenberg. *Introdução à Espectroscopia Mössbauer* (IFUSP, 1995). Notas de curso.

- [74] E. da Graça Guilherme. *Preparação de materiais magneticamente duros à base de ligas de terra rara-ferro nitrogenadas*. Tese de Doutorado, IPEN, 1999.
- [75] J. Nozières e H. Rechenberg. *Solid State Communications*, **79**, (1991) págs. 21–24.
- [76] Z. Chu, W. Yelon, R. Murakami, P. da Silva, V. Villas-Boas e F. Missell. *IEEE Transactions on Magnetics*, **37** (4) pt. 1, (2001) págs. 2172–2175.
- [77] Z. Chu, W. Yelon, F. Missell e R. Murakami. *Journal of Applied Physics*, **87** (9) 1-3, (2000) págs. 6704–6706.
- [78] R. Sabiryanov e S. Jaswal. *Journal of Applied Physics*, **87** (9), (2000) págs. 4750–4752.
- [79] M. Kramer, C. Li, K. Dennis, R. McCallum, C. Sellers, D. Branagan, L. Lewis e J. Wang. *Journal of Applied Physics*, **83** (11), (1998) págs. 6631–6633.
- [80] A. D. B. Barrera. *Obtenção e Caracterização de Materiais Magnéticos Nanocristalinos a Base de PrFeB com substituição Parcial de Fe por Cr*. Tese de Mestrado, IFUSP, 2000.
- [81] M. Kramer, , L. Lewis, L. Fabietti, Y. Yang, W. Miller, K. Dennis e R. McCallum. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **241**, (2002) págs. 144–155.
- [82] J. Chapman. “Final report on EPSRC projects GR/L83929 and GR/L95366: Control and characterisation of nanostructure for improved bonded and hot pressed HDDR NdFeB magnets.” URL <http://www.ssp.gla.ac.uk/Reports/Final-reports.htm>.
- [83] E. Kneller e R. Hawig. *IEEE Transactions on Magnetics*, **27** (4), (1991) págs. 3588–3600.

- [84] G. Han, R. Gao, S. Fu, W. Feng, H. Liu, W. Chen, W. Li e Y. Guo. *Applied Physics A*. doi:10.1007/S00339-004-2741-8.
- [85] Y. Khan. *Zeitschrift für Metallkunde*, **65**, (1982) págs. 624–626.
- [86] T. Jinghua, H. Yiyang e L. Jingkui. *Scientia Sinica, Series A Mathematical, Physical, Astronomical and Technical Sciences*, **30 (6)**, (1987) págs. 607–619.

Anexos

A Neutron Diffraction Study of the Deuterium Site Occupancy in $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15.5}$

Z. Chu, W. B. Yelon, R. K. Murakami, P. S. M. da Silva, V. Villas-Boas, and F. P. Missell

Abstract—The intermetallic compound $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ has potentially important magnetic properties and is being investigated as a possible permanent magnetic material. As with many other rare-earth transition metal compounds, this phase can absorb significant quantities of H(D) and lesser amounts of N. Gravimetric measurement indicate that $\sim 14\text{--}16\text{H(D)}$ atoms can be absorbed per formula unit leading to roughly a 20% increase in saturation magnetization and Curie temperature. We have carried out powder neutron diffraction studies to determine the location of D atoms in a sample of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ containing approximately 15.5D/f.u. The large, complex unit cell of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, with 21 crystallographically distinct sites per unit cell makes this a daunting task, but the diffraction diagram shows dramatic changes with D uptake, suggesting that such a determination is possible. We have identified about 15 sites fully or partially occupied by D. The majority of these are tetrahedral sites, as expected. Among remaining sites, one is octahedral site and others show unusual environments with 5 metal neighbors. A few D atoms show anomalously short bonds to neighboring metal atoms suggesting that their positions may not be entirely correct. However, elimination of these atoms from the model, one by one, leads to relaxation of other positions, and in some cases, other bonds become unacceptably short. In addition, some D atoms show very short bonds to neighboring D sites. In these cases the sites are found to be only partially occupied, suggesting that the adjacent sites cannot be simultaneously occupied.

Index Terms—Deuterium absorption, interstitial compounds, $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, neutron diffraction, permanent magnet phases.

I. INTRODUCTION

THE COMPOUND $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ has many of the properties required for application as permanent magnets including a large moment, a moderately high Curie temperature (503 K) and a hexagonal structure which is consistent with the development of large uniaxial anisotropy. The crystal structure of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ was solved by Moreau *et al.* [1] using single crystal x-ray diffraction. The structure contains 14 crystallographically distinct Fe sites and 7 Nd sites. The local environments of the Fe atoms are expected to influence the magnetic exchange interactions and the local moments on the Fe sites. These have been fully refined from neutron diffraction data [2] with a model

grouping sites by average Fe-Fe bond length, or by coordination. Although the pure Nd compound has basal plane anisotropy, partial replacement of Nd by Sm induces uniaxial anisotropy. The anisotropy field of $\text{Sm}_{3.3}\text{Nd}_{1.7}\text{Fe}_{17}$ has been estimated [3] to be of the order of 177 kOe, with a Curie temperature of about 540 K. As with many other rare earth transition metal compounds, $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ can absorb large amounts of hydrogen (about 15 hydrogen atoms per formula unit) which leads to roughly a 20% increase in saturation magnetization and Curie temperature [4]. The effect of volume expansion on the magnetic properties of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ has been also theoretically investigated [5]. Studies of the effect of expansion of hydrided rare earth transition metal compounds can help us to elucidate the influence of unit cell expansion on T_c and M_s and indicate the ultimate limit of performance of this system. To understand the influence of hydrogen on $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, we need to know its structure in detail, especially the hydrogen environment. The neutron diffraction measurements, coupled with Rietveld [6] analysis have proven exceedingly powerful in determining structures. In this paper, we present the results of neutron diffraction studies on a deuterated sample with nominal composition $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15.5}$.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The sample $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ used in the present work was synthesized [4] at the Institute of Physics of the University of São Paulo by combining high purity elements in an arc furnace. The deuterium absorption was carried out at room temperature in a Sievert system. From the pressure drop occurring in the system, the sample was estimated to absorb ~ 16 deuterium atoms per formula unit. X-ray diffraction measurements were made on a Philips model PW1710 diffractometer with $\text{Cu } K_\alpha$ radiation, using a zero-background sample holder. Data were obtained for $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ at intervals of 0.05° with a holding time of 40 s at each angle. The Rietveld analysis was performed using the DBWS program. Magnetization measurements were carried out using a vibrating sample magnetometer (VSM) mounted either in a 2T electromagnet or a 9T superconducting coil.

The powder neutron diffraction measurements were carried out at room temperature using the high resolution diffractometer (employing position sensitive detector) at the University of Missouri Research Reactor (MURR) with neutron of wavelength $1.4875 \text{ \AA}$. About 1 gm of sample was contained in a 3 mm diameter vanadium thin walled container. Data were acquired in five 19° spans in the range of $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$ in about 40 hours total measurement time. The raw data show good peak shapes which indicate that the sample is homogenous with reasonable particle size. Therefore, the data holds a large amount of information for further characterization of its structure. On

Manuscript received October 13, 2000.

This work was supported by the United States National Science Foundation through Grants DMR-9 614 596 and the United States Defense Advanced Research Projects Agency under Grant DAAG55-98-1-0267.

Z. Chu is with the Department of Physics, University of Missouri-Columbia, MO 65211 USA.

W. B. Yelon is with the Graduate Center for Materials Research, University of Missouri-Rolla, MO 65409 USA.

R. K. Murakami, P. S. M. da Silva, V. Villas-Boas, and F. P. Missell are with the Instituto de Física, University de São Paulo, C. P. 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil.

Publisher Item Identifier S 0018-9464(01)06513-X.

TABLE I
CELL PARAMETERS OF Nd₅Fe₁₇ DEUTERIDE AND COORDINATES OF METAL-SITES OF Nd₅Fe₁₇D_{15.5} (SPACE GROUP P6₃/mcm)

	Lattice parameters					
	a (Å)			c (Å)		
Parent compound (Nd ₅ Fe ₁₇)	20.2289			12.3374		
Deuteride Nd ₅ Fe ₁₇ D _{15.5}	21.1880			12.8828		
% increase on D absorption	4.7412			4.4207		
Metal sites	Atomic Coordinates			Site properties in space group		
	x	y	z	Site symmetry	Site multiplicity	Fractional occupancy
ND1	0.0000	0.0000	0.0000	-3M(120)	2	1.0000
ND2	0.3333	0.6666	0.0000	32(120)	4	1.0000
ND3	0.1135	0.0000	0.2500	MM2(100)	6	1.0000
ND4	0.5068	0.0000	0.2500	MM2(100)	6	1.0000
ND5	0.7889	0.0000	0.2500	MM2(100)	6	1.0000
ND6	0.1078	0.2156	0.0000	2(120)	12	1.0000
ND7	0.5314	0.1532	0.1176	1	24	1.0000
FE1	0.0000	0.5000	0.0000	2/M(210)	6	1.0000
FE2	0.6565	0.0000	0.2500	MM2(100)	6	1.0000
FE3	0.7164	0.0000	0.0550	M(120)	12	1.0000
FE4	0.3840	0.0000	0.0857	M(120)	12	1.0000
FE5	0.2600	0.0000	0.1500	M(120)	12	1.0000
FE6	0.2984	0.1114	0.2500	M(001)	12	1.0000
FE7	0.3752	0.0684	0.2500	M(001)	12	1.0000
FE8	0.4289	0.1973	0.2500	M(001)	12	1.0000
FE9	0.6605	0.1258	0.2500	M(001)	12	1.0000
FE10	0.6595	0.2326	0.2500	M(001)	12	1.0000
FE11	0.3736	0.1289	0.0743	1	24	1.0000
FE12	0.6434	0.0710	0.0758	1	24	1.0000
FE13	0.7221	0.2042	0.0836	1	24	1.0000
FE14	0.7600	0.1200	0.1458	1	24	1.0000

comparison with pure Nd₅Fe₁₇ raw neutron diffraction data [2], it is seen that the whole pattern of deuteride is compressed along 2- θ axis implying that the unit cell of the deuteride is expanded compared to that of the parent. There are no obvious signs to suggest the present of any extra phases. The neutron diffraction data were refined using the GSAS [7] code. Although the sample is magnetic, we have found that ignoring the magnetic contribution leads to only small errors in the nuclear refinement that is dominated by the high angle peaks, which contain no magnetic intensity.

III. RESULTS AND DISCUSSION

To get a reasonable starting point for refinement, we use the lattice parameters $a = 21.18$ Å and $c = 12.88$ Å obtained from X-ray measurements, which correspond to a 4.7% a -axis expansion and 4.4% c -axis expansion of the unit cell relative to that of the parent compound [2]. After refinement of the unit cell

parameters and metal atom positions (but with no D-atoms), a set of deuterium sites was obtained from the Fourier map of the residue. Sites were filtered by considerations such as distance too close to metal atoms Nd or Fe. The cut-off distance used in the current paper is 1.2 Å between Fe and D and 1.4 Å between Nd and D. These are a little bit shorter than the ideal distances between them, but this prevents filtering out some candidate sites for deuterium that might ultimately be found in physically reasonable positions after refinement. Another approach in our work was to calculate tetrahedral interstitial sites of the parent crystal structure with an algorithm involving checking of angles and distances of four nearest neighbor positions with a large tolerance for distortion. This calculation came out with about one hundred possible interstitial sites with large enough volume to accommodate D atoms. These were tested in the refinement and those that showed little or no occupancy were eliminated. Using this procedure in our refinement, we get a result consistent with the first method.

TABLE II
COORDINATES, METAL ENVIRONMENT AND OCCUPANCIES OF DEUTERIUM SITES IN $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15.5}$ (SPACE GROUP $\text{P6}_3/\text{mcm}$)

D sites	Atomic coordinates			No. of nearest neighbors of D			Shortest distance of D-atom to		Site multiplicity and occupancy		Total No. of metal neighbors
	X	y	z	Fe	Nd	D	Nd	Fe	Site multiplicity	Fractional occupancy	
D1	0.240	0.000	0.063	2	2	0	2.689	1.210	12	0.583	4
D2	0.827	0.026	0.071	1	3	3	1.830	2.141	24	0.605	4
D3	0.681	0.258	0.058	1	3	2	1.931	1.773	24	0.644	4
D4	0.734	0.159	0.250	1	3	2	1.757	2.000	12	0.281	4
D5	0.116	0.000	0.089	0	4	0	2.080	-	12	1.000	4
D6	0.793	0.066	0.122	2	2	1	2.133	1.639	24	0.862	4
D7	0.569	0.044	0.171	2	2	2	1.565	1.834	24	0.612	4
D8	0.349	0.045	0.128	4	0	1	-	1.550	24	0.503	4
D9	0.247	0.080	0.151	2	2	0	2.216	1.595	24	0.530	4
D10	0.446	0.175	0.064	3	1	0	2.201	1.336	24	1.000	4
D11	0.504	0.203	0.250	3	2	3	2.227	1.540	12	0.651	5
D12	0.589	0.114	0.250	2	3	3	2.154	1.423	12	0.739	5
D13	0.624	0.000	0.088	5	0	0	-	1.358	12	0.801	5
D14	0.884	0.000	0.137	0	5	2	2.449	-	12	1.000	5
D15	0.546	0.240	0.121	3	2	3	1.709	1.940	24	0.564	5
D16	0.734	0.149	0.202	6	0	1	-	1.252	24	0.846	6

During the refinements, the unreasonable sites were filtered out and new candidate sites from the Fourier map were inserted iteratively until there was no reasonable site that could be found from the Fourier map. The present result gives the formula $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{17.4}$ that is close to the stoichiometry $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15.5}$ determined of the compound by the gravimetric method. The lattice parameters of the deuteride are given in Table I. These show increases of the a and b axis, respectively, by 4.74% and 4.42% relative to the lattice parameters of the pure $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ compound, consistent with X-ray data, and confirming that the effect of D insertion on the lattice parameters is a nearly isotropic expansion.

The atomic coordinates of the metals sites are essentially the same as in its parent compound. This indicates that the D insertion does not change the basic crystal structure of the original alloy. It also confirms that D acts only as an interstitial element and that $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ structure is quite stable [1], [3] while adding new interactions with deuterium. The best refinement of the $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}\text{D}_{15.5}$ structure exhibits 16 interstitial sites as listed in Table II. Among those sites, there are 10 tetrahedral sites, 1 octahedral site, and 5 anomalous sites. All these sites are consistent with the first of the two criteria [8], (i) the minimum radius of an interstitial site to be filled is 0.4 Å, and (ii) the minimum distance between two hydrogen atoms is 2.1 Å. (The

inter atomic distances between the D and their nearest neighbors, calculated from the refined atomic positions, are listed in Table II.) It is more complicated to examine the interstitial sites against the second criteria due to partial occupation of the interstitial sites. Calculation of the deuterium distribution among the unit cell shows that a few of these sites are over occupied leading to a failure of the second criteria. This problem is probably caused by missing some interstitial sites. Another problem is that not all of these sites have tetrahedral or octahedral environments that are preferred by hydrogen. In our case, the five anomalous sites are interstitial sites with five metal neighbors. Further study is needed to determine if these are actually occupied.

IV. CONCLUSION

The present study reveals most of the interstitial sites taken up by H(D) in $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ compound. Half of these interstitial sites discovered in our work are stable, that is, not sensitive to the starting model. Others need a good starting input to narrow down the right coordination during refinement. This is most likely caused by noise in the powder diffraction data. Thus a *priori* knowledge of chemistry and physical properties of this compound must be applied. One such route for refining is to use

the two criteria mentioned earlier as constraints over the initial part of refinement procedure, and then release the constraints in the following part to let the atoms move independently. The instability in the model suggests that it has not yet reached the true configuration. However, we believe that the majority of H(D) sites have been correctly identified.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the many collaborators and students participating in this work over many years, including W. J. James, H. Luo, M. Chen, Q. Cai.

REFERENCES

- [1] J. M. Moreau, L. Paccard, J. P. Nozieres, F. P. Missell, G. Schneider, and V. Villas-Boas, "A new phase in the Nd-Fe system: Crystal structure of Nd₅Fe₁₇," *J. Less-Common Met.*, vol. 163, pp. 245–251, 1990.
- [2] W. B. Yelon, H. Luo, M. Chen, and F. P. Missell, "Magnetic and crystallographic structure of Nd₅Fe₁₇," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, pp. 5693–5695, Apr. 1999.
- [3] G. Schneider, F. J. G. Landgraf, V. Villas Boas, G. H. Bezerra, F. P. Missell, and A. E. Ray, "New stable phase in the binary Fe-Nd system," *Mater. Lett.*, vol. 8, pp. 472–476, 1989.
- [4] R. K. Murakami, P. S. M. da Silva, V. Villas-Boas, and F. P. Missell, "Site preference and interstitial modification of (Nd,Sm)₅(Fe,Ti)₁₇," presented at the Proceedings, REMXVI 2000, vol. 14. "Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys" Edited by H. Kaneko, M. Homma, M. Okada, page S183, published by The Japan Institute of Metals Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-0845, Japan.
- [5] R. F. Sabiryanov and S. S. Jaswal, "Magnetovolume effect in Nd₅Fe₁₇," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 4750–4752, May 2000.
- [6] A. C. Larsen and R. B. Von Dreele, *GSAS-General Structure Analysis System*: Los Alamos National Laboratory, 1985–1994.
- [7] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Cryst.*, vol. 2, pp. 65–71, 1969.
- [8] D. G. Westlake, "Hydrides of intermetallic compounds: A review of stabilities, stoichiometries and preferred hydrogen sites," *J. Less-Common Metals*, vol. 91, no. 1, pp. 1–20, May 1983.

Structural and magnetic properties of the exchange-coupled PrFeB alloys

R. K. Murakami and V. Villas-Boas^{a)}

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, C. P. 66318, 05315-970 São Paulo SP, Brazil

M. Chen and W. B. Yelon

Research Reactor Center, University of Missouri-Columbia, Missouri 65211

Ribbons of the $\text{Pr}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ alloys were produced by melt spinning and then annealed by flash or conventional annealing to develop enhanced-remanence nanocrystalline magnetic material. These materials were studied by magnetic measurements, x-ray, and neutron diffraction. Curie temperature measurements show that the phases present are $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe_3B , $\alpha\text{-Fe}$, and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Rietveld analyses of the neutron and the x-ray diffraction spectra showed that the main phases of these materials were $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and Fe_3B , $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ being the major phase ($\approx 60\%$). Differences between the values of the lattice parameters of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in these materials may indicate that this phase is not stoichiometric. © 2000 American Institute of Physics. [S0021-8979(00)24108-X]

I. INTRODUCTION

Exchange-coupled permanent magnet materials consisting of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and Fe_3B have been the subject of much interest due to the possibility of their presenting enhanced remanence and large energy products in magnets containing large volume fractions of a soft magnetic phase. A $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ nanocomposite magnet was first reported by Coehoorn *et al.*¹ Hirosawa and co-workers increased the practical importance of these materials, as new candidates for bonded permanent magnets, improving their hard magnetic properties by composition modifications.^{2,3} Melt-spun and conventionally annealed nanocrystalline materials with compositions around $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ were reported to be composed of approximately 60–80 wt % Fe_3B , 10–36 wt % $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, and 4–18 wt % of $\alpha\text{-Fe}$.^{1,3,4} This is in good agreement with the model presented by Kneller and Hawig⁵ which proposes that the soft magnetic phase is the major phase and that only 10% of the hard magnetic phase is enough to obtain the appropriate exchange coupling. More recently, Suzuki and co-workers, using Mössbauer spectroscopy, reported that nanocrystalline NdFeCrB materials also have Fe_3B as the major phase.⁶

The aim of the present work is to examine the magnetic and microstructural properties of three different PrFeB nanocrystalline materials: (i) a sample flash annealed with $j = 1.90 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ that showed the highest coercive field H_c and which we will refer to as the well-coupled sample (WC), (ii) a sample flash annealed with $j = 1.68 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ that showed partial coupling in the second quadrant demagnetization curve and which will be referred to as the partially coupled sample (PC), and (iii) a sample conventionally annealed at 660°C that showed the highest remanence ratio M_r/M_s and which will be referred to as sample (CA). These materials were studied by magnetic measurements, x-ray diffraction, and neutron diffraction.

II. EXPERIMENT

Partially amorphous ribbons of nominal composition $\text{Pr}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ were produced by melt spinning in He on a mild steel wheel. Differential thermal analysis (DTA) measurements at 10°C/min showed crystallization events beginning at 575 and 600°C , corresponding to crystallization of Fe_3B and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Conventional furnace anneals were carried out in a positive argon pressure of 30 Torr for 10 min and for temperatures 600 – 700°C . The flash annealings were carried out in a vacuum of 10^{-5} Torr for 30 s and for current densities in the range of 1.56 – $2.20 \times 10^7 \text{ A/m}^2$. For an emissivity of 0.35, this range of current densities would correspond to the temperature range of 500 – 640°C . However, it is difficult to determine the emissivity of the material and so the annealing temperature is uncertain. Nevertheless, specifying the current density allows us to uniquely reproduce the annealing conditions which result in the desired magnetic properties. Details about the annealing procedure can be found in previous papers.^{7,8}

In order to determine the magnetic properties of the samples WC, PC, and CA, magnetization measurements were made at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM) mounted in a 20 kOe electromagnet. Measurements of the temperature dependence of the magnetization were performed using a resistive furnace coupled to the VSM and the electromagnet.

X-ray diffraction data were collected at room temperature using a Philips PW1710 diffractometer ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) of the Laboratório de Caracterização Tecnológica of EPUSP. The scanning was performed in the interval $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, using a rate of 0.05° , measuring the counts for 40 s. The data were refined using the DBWS-9411 program for Rietveld analysis of the x-ray data.⁹

Neutron diffraction data were collected at room temperature using the position sensitive detector diffractometer at the University of Missouri Research Reactor (MURR) at $1.478 \text{ \AA}$ neutron wavelength. About 0.2 g of powdered sample was placed in a 3 mm diameter vanadium thin walled container. Data were acquired in five 20° spans from 5° to 105° in roughly 6 h total measurement time. The data were refined

^{a)}Electronic mail: val@macbeth.if.usp.br

FIG. 1. Specific magnetization σ vs temperature T for samples WC, PC, and CA.

using the FULLPROF code for Rietveld analysis of nuclear and magnetic neutron data.

III. RESULTS, DISCUSSION, AND CONCLUSIONS

Excellent magnetic coupling was observed for all the samples flash annealed with $j=1.75\text{--}2.20\times 10^7$ A/m² and for all the samples conventionally annealed at 600–700 °C, which means that there is only a single well-defined peak in $d\sigma/dH$ for all these samples. For the samples which were flash annealed with j smaller than 1.75×10^7 A/m², the magnetic coupling between the phases deteriorated,^{7,8} which means that two peaks were observed in $d\sigma/dH$. For sample WC, we obtained the highest coercive field, which is $H_c=4.3$ kOe and a remanence ratio M_r/M_s of 0.72. For sample CA, we obtained the highest remanence ratio M_r/M_s which is equal to 0.80. The saturation magnetization M_s was deduced from the magnetization measurements by fitting M to $M=M_s(1+a/H+b/H^2)$.

In order to determine the magnetic phases present in these samples, we performed the measurements of the temperature dependence of the magnetization. In Fig. 1, we show the thermomagnetic scans for samples WC, PC, and CA. The phases present in samples WC and CA are Fe₃B, Pr₂Fe₁₄B, and α -Fe, while in sample PC, we also found the Pr₂Fe₂₃B₃ phase. Curie temperature measurements of the flash annealed samples show that, for current densities values higher than 1.75×10^7 A/m², the phases present are Pr₂Fe₁₄B, Fe₃B, and α -Fe, while for $j<1.75\times 10^7$ A/m², the Pr₂Fe₂₃B₃ phase also arises. Although these measurements were performed for temperatures lower than 600 °C for these three samples, they all show a residual magnetization which must be due to α -Fe, whose transition is around 770 °C. Using Mössbauer spectrometry,¹⁰ we also confirmed small amounts of α -Fe in the three samples.

FIG. 2. Rietveld analysis of the x-ray data from sample CA.

FIG. 3. Rietveld analysis of the neutron diffraction data for samples WC, PC, and CA.

TABLE I. Mass percentages of the phases present in samples WC, PC, and CA obtained by the Rietveld analysis of x-ray (XRD) and neutron (ND) diffraction data.

		Mass percentages (wt %)			
		Pr ₂ Fe ₁₄ B	Fe ₃ B	α -Fe	Pr ₂ Fe ₂₃ B ₃
WC	XRD	60(5)	39(7)	<1	
	ND	62	37	1	
PC	XRD	52(5)	33(6)		14(3)
	ND	56	30	1	13
CA	XRD	56(4)	43(6)	<1	
	ND	53	46	1	
Nd ₄ Fe ₇₈ B ₁₈		19	70	11	

A Rietveld analysis of x-ray diffraction and of neutron diffraction data showed that the main phases of the three samples were the same: Pr₂Fe₁₄B and Fe₃B. No amorphous phase was detected by these analyses and this suggests that the samples are close to equilibrium. These analyses are in excellent agreement with the results from the Curie temperature measurements. The refinement of the x-ray and the neutron diffraction data for samples WC and CA gave essentially identical results. The Rietveld analysis of the x-ray diffraction data from sample CA is shown in Fig. 2 and the Rietveld analysis of the neutron diffraction data from samples WC, PC, and CA is shown in Fig. 3.

The mass percentages of the phases present in the three samples obtained by the Rietveld analysis of x-ray and neutron diffraction data are given in Table I. The results for the three samples obtained by these two analyses are in complete agreement. On the other hand, our results for sample CA (prepared to be used as a standard nanocrystalline Pr₂Fe₁₄B/Fe₃B system) are quite different from those usually reported for Nd₄Fe₇₈B₁₈.¹ We can try to explain these different results by taking a look at the ternary R-Fe-B phase diagram. Considering the composition of our alloy, Pr_{4.5}Fe₇₇B_{18.5}, which is outside the triangle Pr₂Fe₁₄B-Fe₃B- α -Fe, we should immediately expect Pr₂Fe₁₄B and Fe₃B as the main phases and no α -Fe. The calculated mass percentage of Fe₃B (53 wt %) is slightly higher than that of Pr₂Fe₁₄B (47 wt %). On the other hand, Nd₄Fe₇₈B₁₈ is just inside the triangle but very close to the line connecting Pr₂Fe₁₄B and Fe₃B. The calculated mass percentages for Nd₄Fe₇₈B₁₈ are: 55 wt % Fe₃B, 42 wt % Pr₂Fe₁₄B, and 3 wt % α -Fe. Our experimental results are in better agreement with these predictions than the results reported for Nd₄Fe₇₈B₁₈, in spite of the fact that for sample CA, Pr₂Fe₁₄B, is the major phase instead of Fe₃B. A possible way to understand these results is the possibility of Pr₂Fe₁₄B being nonstoichiometric. The Rietveld analysis of the x-ray and the neutron diffraction data furnished Pr₂Fe₁₄B lattice parameters for samples WC, PC, and CA which are considerably different from the parameters for bulk Pr₂Fe₁₄B (see Table II). In the case of the flash annealed samples, fabricated by nonequilibrium techniques, another possibility to

TABLE II. Pr₂Fe₁₄B lattice parameters for samples WC, PC, and CA, and for bulk Pr₂Fe₁₄B.

Sample	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
WC	8.8065(3) (XRD)	12.207(5) (XRD)
	8.8064(31) (ND)	12.208(7) (ND)
PC	8.7956(3) (XRD)	12.195(6) (XRD)
	8.897(4) (ND)	12.163(6) (ND)
CA	8.808(1) (XRD)	12.221(3) (XRD)
	8.817(3) (ND)	12.223(6) (ND)
Pr ₂ Fe ₁₄ B ^a	8.80	12.23

^aSee Ref. 11.

explain our results would be to say that the samples studied had not yet attained thermodynamic equilibrium considering the short annealing times. This suggestion is supported by the fact that our sample PC, which is a ternary sample, shows four phases. However, we do not believe that this explains the results for sample WC, and for the samples flash annealed with $j > 1.75 \times 10^7$ A/m², which have the same phase distribution as sample CA and even present comparable or better magnetic properties than the conventionally annealed samples. In conclusion, Rietveld analyses of the neutron and the x-ray diffraction spectra were used to determine that the main phases of the three samples were Pr₂Fe₁₄B and Fe₃B, Pr₂Fe₁₄B being the major phase ($\approx 60\%$). Our results indicate higher fractions of the hard magnetic phase than some Mössbauer results in similar NdFeB alloys. Differences between the values of the lattice parameters of Pr₂Fe₁₄B in the three samples may indicate that this phase is not stoichiometric. In general, flash annealed samples present comparable or better magnetic properties than the conventionally annealed samples.

The authors (R.K.M. and V.V.) acknowledge the useful conversations with A. C. Neiva, C. Paiva-Santos, and F. P. Missell, and the financial support of FAPESP, CNPq, and FINPE.

¹R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow, *J. Phys. (Paris)* **49**, C8-669 (1988).

²S. Hirose, H. Kanekiyo, and M. Uehara, *J. Appl. Phys.* **73**, 6488 (1993).

³S. Hirose and H. Kanekiyo, *Proceedings of the 13th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications* (University of Birmingham, Birmingham, 1994), p. 87.

⁴C. J. Yang and E. B. Park, *J. Magn. Mater.* **168**, 278 (1997).

⁵E. F. Kneller, and R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3588 (1991).

⁶K. Suzuki, J. M. Cadogan, M. Uehara, S. Hirose, and H. Kanekiyo, *J. Appl. Phys.* **85**, 5914 (1999).

⁷R. K. Murakami, A. M. P. Passaro, W. B. Yelon, F. P. Missell, and V. Villas-Boas, in *Rare-Earth Magnets and their Applications*, edited by L. Schultz and K.-H. Müller (Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, 1998), Vol. 1, p. 289.

⁸R. K. Murakami and V. Villas-Boas, *Mater. Res.* **2**, 67 (1999).

⁹R.-A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, and C. Paiva-Santos, *J. Appl. Crystallogr.* **28**, 366 (1995).

¹⁰R. K. Murakami, A. M. P. Passaro, C. S. M. Partiti, and V. Villas-Boas, *Mater. Sci. Forum* **278**, 302-303 (1999).

¹¹J. F. Herbst and W. B. Yelon, *J. Appl. Phys.* **57**, 2343 (1985).

Artigo aceito no 50th Magnetism and Magnetic Materials Conference
(a ser publicado no Journal of Applied Physics)

(Pr,Nd)-Fe-B NANOCRYSTALLINE MAGNETIC MATERIALS
WITH TiC ADDITIONS

Regina K. Murakami¹, Hercílio R. Rechenberg¹, Valquíria Villas-Boas²,
R. William McCallum³

¹ *Instituto de Física da Universidade de São Paulo, C. P. 66318,
05315-970 São Paulo, SP, Brazil*

² *Departamento de Física e Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia,
Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brazil*

³ *Materials and Engineering Physics, Ames Laboratory, Iowa State University,
Ames, IA, USA.*

ABSTRACT

The effect of titanium carbide (TiC) addition and Pr substitution in nanocrystalline Nd-Fe-B based magnetic materials has been investigated. Rapidly solidified (Pr,Nd)-Fe-B alloys were prepared by melt spinning. The compositions studied were $(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) with addition of 3 at.% TiC. Varying the wheel speed from 15 to 30 m/s, the best magnetic properties were found for samples prepared at 20 m/s. All samples were nanocrystalline in the as-cast state. The average coercive field ranged from 10.0 to 12.6 kOe and energy product from 7.8 to 9.0 MGOe. The improvement in the coercive field compared to similar Nd based alloys was about 30%. Rietveld analysis of x-ray data for the $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ sample revealed that this material consists of approximately 70 wt.% of 2:14:1 phase and 30 wt.% of α -Fe. This result was confirmed by Mössbauer data analysis and is in agreement with compositions expected from the ternary phase diagram.

Keywords: nanocrystalline magnet, rare-earth compound, TiC addition, Rietveld method, Mössbauer spectroscopy.

INTRODUCTION

Magnetic nanocomposites consisting of a hard phase in a soft matrix, such as $R_2Fe_{14}B/\alpha\text{-Fe}$, are promising materials for manufacturing resin bonded magnets. Obtaining the nanostructured magnetic material based on Nd-Fe-B depends strongly on processing and requires restraining grain growth in the material. One of the usual ways for that purpose is by means of interstitial additions, as was demonstrated since the first appearance of the rare-earth rich exchange-spring magnets [1, 2]. Branagan and McCallum [3] found that Ti addition to Nd-Fe-B alloys leads to the suppression of $\alpha\text{-Fe}$ dendrites. The addition of C prevents the formation of detrimental TiB_2 and also favors grain refinement [4]. Kramer and co-workers [5] found that in $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6 + 3\% \text{ TiC}$ the addition of TiC alters the growth kinetics so that a more uniform microstructure may be obtained throughout the ribbon, leading to the improvement of the magnetic properties.

The aim of the present work was to obtain improved nanocrystalline magnetic material through production of $(Pr_xNd_{1-x})_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) with 3 at.% TiC addition. The effect of TiC on the different content rare-earth alloys was examined by using magnetic measurements, x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy.

EXPERIMENT

Ribbons of nominal composition $(Pr_xNd_{1-x})_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) plus 3 at% TiC were produced by melt-spinning the alloys on a rapidly rotating Cu wheel in a He atmosphere. The wheel speed was varied in order to produce a nanocrystalline composite with optimal magnetic properties. The resulting

ribbons measured 1-2 mm width, 4-5 cm length, and 30-40 μm thickness. Magnetic properties were measured with a vibrating sample magnetometer (VSM) mounted on a 20 kOe electromagnet. X-ray diffraction data of the nanocrystalline composites were collected with a Philips PW1710 diffractometer ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). For the Rietveld analysis of one of the samples, special care was taken using a zero background sample holder. Scans were carried out in the interval $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, using steps of 0.05° for 20 seconds. The data were refined using the DBWS-9411 program for Rietveld analysis of the X-ray data [6]. ^{57}Fe Mössbauer spectra were recorded at room temperature, with absorbers made up of ribbons glued side by side on a lucite disk.

RESULTS AND DISCUSSION

The hysteresis curves of $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6 + 3 \text{ at\% TiC}$ melt spun alloys obtained at different wheel speeds are shown in Figure 1. The best properties were found for the material obtained at a wheel speed of 20 m/s. From calculated $d\sigma/dH$ (insets in Fig. 1) it is apparent that, for the ribbon melt-spun at 20 m/s, the hysteresis cycle did not reveal any decoupling behavior at small values of the demagnetizing fields. For this material, the coercive field was $H_c = 8.3 \text{ kOe}$ and maximum energy product was $BH_{\text{max}} = 12.6 \text{ MGOe}$.

It is to be emphasized that these properties were obtained directly from the melt spinning process, without any heat treatment. In a previously reported study [5] Kramer et al. have found that melt-spun ribbons of $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ with 3 % TiC were overquenched (i.e. glassy) for wheel speeds as low as 15 m/s. For such samples, a short heat treatment at 700°C was required to develop magnetic hardness. In contrast, all of our as-cast ribbons were nanocrystalline, as confirmed by x-ray diffraction. The origin of this difference in behavior between the ribbons prepared at Ames and those

of the present work is not fully understood, except for a lower ejection pressure of the melt in our setup, which may be responsible for a slower cooling rate.

The fact that excellent magnetic properties can be obtained without any heat treatment raises the question of the mechanisms underlying the favorable effect of TiC addition. It is likely that the TiC formed during the preparation of the alloy in the arc furnace or during the melt spinning process is dispersed all over in the alloy and acts as nucleation sites for the refinement of the microstructure. Further investigations in these materials with TEM measurements are being carried out and should clarify whether this assumption is correct.

After the optimum wheel speed was determined, $(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6 + 3 \text{ at\% TiC}$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75$) alloys were melt spun under the same conditions. Magnetic measurements were carried out on up to 20 ribbons from each melt-spun batch and average values were obtained. The magnetic properties of all compositions are summarized in Table I. It is remarkable that the composition with $x = 0$ ($\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6 + 3\% \text{ TiC}$) exhibits a coercive field higher than the similar material obtained by Kramer [5], for which the desired nanostructure has been achieved after thermal annealing. Within experimental error, no systematic dependence upon the Pr/Nd ratio was observed.

(INSERT TABLE I)

X-ray diffraction patterns of as-spun ribbons were similar for all compositions and could be indexed with two structures, bcc Fe and $(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. The average grain size was calculated by applying the Scherrer formula to the most intense lines. The values ranged from 14 to 25 nm, which is an even more refined microstructure than was found in previous annealed materials [7,8].

Figure 2 displays a Rietveld refined x-ray diagram for the $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ sample. From this quantitative analysis it was found that the main phases of the $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ sample were $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\alpha\text{-Fe}$, the former being the dominant phase with approximately 70 wt%. The elevated concentration of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ is somewhat different from the model proposed by Kneller and Hawig [9] for an exchange spring magnet, but is consistent with our x-ray and neutron diffraction measurements for other magnet compositions [7,8,10]. We can try to understand our results from an examination of the ternary Pr-Fe-B phase diagram. Considering the composition of our alloy, $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$, which is within the triangle $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, but close to the line joining $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\alpha\text{-Fe}$, we should immediately expect these latter two phases to be dominant in our alloy. The calculated mass percentages for $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ are: 81 wt% $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 5 wt% Fe_3B , and 14 wt% $\alpha\text{-Fe}$, in reasonable agreement with our Rietveld analysis of x-ray diffraction data, but in excellent agreement with Mossbauer spectroscopy results, as shown below.

Typical Mössbauer spectra are shown in Fig. 3. Spectra fitting was carried out with a least-squares program, assuming in each case a superposition of one magnetic sextet with cubic symmetry, corresponding to $\alpha\text{-Fe}$, and six hyperfine sextets (magnetic + quadrupolar) corresponding to the crystalline sites occupied by Fe atoms in the $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ structure. For the latter, relative subspectra areas were constrained to the appropriate ratios [11]. A nonmagnetic doublet, originating from an unknown phase and contributing at most 3 % of the total area, was included to improve the fit in some cases. Fitted hyperfine parameters were consistent with literature data [12,13]. Weight percentages of the two main phases were calculated from the corresponding spectral areas, yielding 89(2) % for the ϕ phase and 11(2) % for $\alpha\text{-Fe}$. These data did not change significantly with sample composition.

According to these results, the fraction of the magnetically hard ϕ phase is still larger than that obtained from Rietveld refinement of x-ray data. Previous studies via Rietveld analysis of neutron and x-ray diffraction have shown that the 2-14-1 compound was the dominant phase in nanocrystalline Pr-Fe-B alloys [7,14], as also found by other investigators [10]. This result thus seems to be general, in disagreement with the well-known Kneller and Hawig model for exchange spring magnets [9] in which a minority hard magnetic phase is surrounded by a predominant soft one.

CONCLUSIONS

In this study a nanocrystalline material suitable as a primary material for exchange spring magnets was obtained directly by melt-spinning, even though TiC addition was expected to provide an amorphous precursor. The hysteresis cycles of these alloys revealed excellent magnetic properties, without any decoupling behavior near $H = 0$. In particular, the composition with 100% Nd exhibited a higher coercive field than similar material obtained in other laboratories. This interesting result must be due to the fact that the desired nanostructure was achieved without thermal annealing. Another consequence of the fact that these materials did not undergo any heat treatment is their average grain size, ranging from 14 to 25 nm, which is an even more refined microstructure than was found in previous annealed materials. This grain size refinement certainly accounts for the improvement in the magnetic properties. Pr substitution did not appear to play a role in increasing the coercive field, in contrast to other Nd-Fe-B magnets.

From Rietveld analysis of the X-ray data, from the ternary phase diagram and from Mössbauer analysis, it was shown that these materials are mostly composed of the hard magnetic phase, in disagreement with the usual picture of exchange spring magnets as a minority hard magnetic phase surrounded by a soft phase.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge useful discussions with F. P. Missell and financial support from FAPESP, CNPq, and CAPES. R. K. M. thanks the LCT/EPUSP staff for the x-ray diffraction measurements.

REFERENCES

- [1] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies, and M. Leonowicz, *J. Magn. Magn. Mater.* **101**, 360 (1991)
- [2] R. W. McCallum, A. M. Kadin, G. B. Clemente, and J. E. Keem, *J. Appl. Phys.* **61**, 3577 (1987)
- [3] D. J. Branagan and R. W. McCallum, *J. Alloys Compd.* **230**, 67 (1995)
- [4] D. J. Branagan, M. J. Kramer, and R. W. McCallum, *J. Alloys Compd.* **244**, 27 (1996)
- [5] M. J. Kramer, C. P. Li, K. W. Dennis, R. W. McCallum, C. H. Sellers, D. J. Branagan, L. H. Lewis, and J. Y. Wang, *J. Appl. Phys.* **83**, 6631 (1998)
- [6] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, and C. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 366

- [7] R. K. Murakami, V. Villas-Boas, M. Chen, and W. B. Yelon, *J. Appl. Phys.* **87**, 6582 (2000)
- [8] A. D. Barra-Barrera, R. K. Murakami, and V. Villas-Boas, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1455 (2001)
- [9] E. F. Kneller and R. Hawig, *IEEE Trans. Mag.* **27**, 3588 (1991)
- [10] D. H. Ryan, E. H. Feutrill, and J. Ding, *J. Appl. Phys.* **81**, 4425 ()
- [11] F. E. Pinkerton and W. R. Dunham, *J. Appl. Phys.* **57**, 4121 (1985)
- [12] R. Fruchart, P. L'Héritier, P. Dalmas de Réotier, D. Fruchart, P. Wolfers, J. M. D. Coey, L P. Ferreira, R. Guillen, P. Vuillet, and A. Yaouanc, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, 483 (1987)
- [13] H. Onodera, A. Fujita, H. Yamamoto, M. Sagawa, and S. Hirosawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **68**, 6 (1987)
- [14] M. Uehara, S. Hirosawa, H. Kanekiyo, N. Sano, and T. Tomida, *Nanostruct. Mater.* **10**, 151 (1998)

Table I: H_c and $BH_{\max}$ for the $(Pr_xNd_{1-x})_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ nanocomposites, obtained through melt-spinning process. First column shows literature data for a $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ annealed sample melt-spun at $v = 20$ m/s. Values are averages over ~ 20 ribbon samples, with standard deviation in parentheses.

x	0 [Ref. 7]	0	0.1	0.25	0.5	0.75	1
H_c (kOe)	6.6	7.8 (.2)	8.8 (.6)	8.0 (.3)	8.2 (.7)	9.0 (.6)	8.3 (.2)
$BH_{\max}$ (MGOe)	12	11 (1)	11 (2)	11 (2)	11 (1)	11 (2)	12.6 (.9)

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Hysteresis curves of the $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ alloy melt-spun at indicated wheel speeds. Insets: second-quadrant $d\sigma/dH$ (arb. units) vs. H .

Fig. 2. X ray diffraction pattern of $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$ alloy, refined with Rietveld method. Difference curve shown at bottom.

Fig. 3. Room-temperature Mössbauer spectra of some $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6 + 3\%\text{TiC}$ ribbons. Dashed curves: fitted $\alpha\text{-Fe}$ spectra. Dot-dashed curves: fitted 2-14-1 phase spectra.

FIGURE 1

FIGURE 2

FIGURE 3