



BR0544378

INIS-BR--3970

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

**PREPARAÇÃO DE MATERIAIS MAGNETICAMENTE DUROS À
BASE DE LIGAS DE TERRA RARA – FERRO NITROGENADAS**

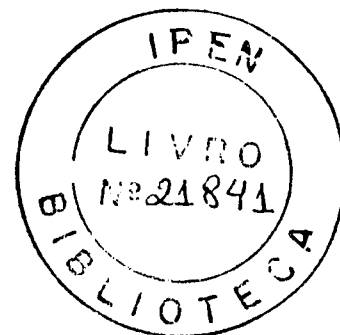
Eneida da Graça Guilherme

Tese apresentada como parte integrante dos
requisitos para a obtenção do grau de Doutor em
Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações

Orientador:

Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg

SÃO PAULO
1999



*A meu pai com ternas
lembranças do passado e a
minha mãe com as alegrias e
memórias do presente.*

"A primeira glória é a reparação dos erros."

(Machado de Assis)

"Por grande e digno que seja o ideal a que se aspira, só terá valor quando conquistado, se o foi de maneira honesta."

(Van Dogen)

"Quando existe a convicção de que está havendo um avanço diário, mesmo que de um passo apenas, pode-se sentir pela vida uma razão de viver iluminada pela esperança de vencer."

(M. Taniguchi)

"É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfo e glória, mesmo expondo-se a derrota, do que formar fila com os pobres de espírito, que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta, que não conhece vitória e nem derrota."

(Theodore Roosevelt)

"É preferível morrer na estrada de um ideal muito alto, do que não partir ou tomar o caminho de um ideal pequeno e falso."

(Marquês de Maricá)

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg, pela orientação, pelas sugestões e pelo apoio na execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) e ao Instituto de Física da Universidade São Paulo (IFUSP), pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades proporcionadas.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de doutorado imprescindível para a execução deste trabalho e à FAPESP pelo apoio financeiro nos projetos "Preparação e Caracterização de Materiais Magneticamente Duros à Base de Ligas de Terra Rara - Ferro Nitrogenadas" (processo nº 96/1314-1) e "Espectroscopia Mössbauer Aplicada ao Estudo de Materiais" (processo nº 97/07728-5).

Ao Dr. Ricardo Mendes Leal Neto, pelas discussões construtivas, pelas sugestões, pelo incentivo e, principalmente, pela compreensão nas horas mais difíceis.

Ao Dr. Frank Patrick Missell pelas facilidades proporcionadas na utilização dos equipamentos do Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP.

Ao Dr. Augusto Câmara Neiva pelas discussões e pelo auxílio nas análises termomagnéticas.

Ao Dr. José Coaquira pelas discussões oportunas e auxílio no ajuste dos espectros Mössbauer.

A Sérgio Antônio Romero, Renato Cohen e Marcelo Lancarotte pela ajuda sempre prestativa e empenho na resolução de problemas laboratoriais.

Ao Dr. Henrique Kahn, do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP, pela realização da análise de distribuição granulométrica pelo método laser.

A Isaac Jamil Sayeg, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da USP, pelo empenho e dedicação na análise morfológica e EDS por microscopia eletrônica de varredura.

Ao MSc. Marcos Flávio de Campos pelo auxílio no cálculo dos parâmetros de rede pelo método Cohen.

Ao Dr. Luis Filipe C. Pedroso de Lima, pela amizade e pelo incentivo constante.

À MSc. Vera Lúcia R. Salvador e aos técnicos Wilson Santo Scapin Jr. e Marco Antônio Scapin pelas análises por fluorescência de raios X.

À Dra. Vera Lúcia Mazzocchi e ao Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente pelo ajuda na identificação de fases presentes por difratometria de raios X, empregando o método de Rietveld.

A Edson P. Soares, Stela Maria Carvalho, Elza Ullrich, Marco Andreoli, Armando Padial, Eronídes Almeida, Shintaro Jonen, Daniel Cornejo, Gerardo Goya, Iran Mamedes, Regina Murakami, pessoas muito importantes neste processo de crescimento e auto-conhecimento, cada um com o seu papel, e sem dúvida todas imprescindíveis.

À minha família, em especial à memória de meu pai, pela perseverança, pela honestidade e pelo incentivo, onde quer que esteja.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS MAGNETICAMENTE DUROS À BASE DE LIGAS DE TERRA RARA - FERRO NITROGENADAS

Eneida da Graça Guilherme

RESUMO

As ligas, $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, foram sintetizadas pelo processo de redução-difusão calciotérmica (RDC) a partir do cloreto de neodímio (NdCl_3), do ferro, do titânio, do molibdênio e do agente redutor (cálcio metálico). Investigou-se o efeito de variáveis de processo, como a temperatura, o tempo, a quantidade em excesso de NdCl_3 , a taxa de aquecimento e a variação da composição na liga $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ ($1 \geq x \geq 2$). As ligas-mães, que apresentaram a fase 1:12, como majoritária, foram submetidas a nitrogação pelos processos de reação gás-sólido com N_2 e de reação química com azoteto de sódio (NaN_3). Adicionalmente, estudou-se o efeito da redução do tamanho de partícula dos pós das ligas-mães na etapa de nitrogação com NaN_3 . As ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, como preparadas e modificadas intersticialmente pela inserção de nitrogênio, foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, magnetometria, microscopia eletrônica de varredura e EDS. A nitrogação via reação gás-sólido com N_2 não se mostrou promissora, uma vez que as temperaturas de Curie (T_c) obtidas, foram inferiores às encontradas na literatura. Por outro lado, a nitrogação via reação química com NaN_3 mostrou-se eficiente e as T_c encontradas foram maiores ou iguais às da literatura. Obteve-se, em média, aumentos de T_c de 200°C e expansões volumétricas acima de 4 %. A moagem das ligas-mães, antes da nitrogação com NaN_3 , propiciou bons resultados quando processada à temperatura de 330°C , pois favoreceu a cinética de reação. Entretanto, a 450°C , ocorreu a competição entre a formação do composto modificado intersticialmente (liga + N) e o desproporcionamento da liga-mãe, acarretando num aumento da fase Fe- α .

PREPARATION OF HARD MAGNETIC MATERIALS BASED ON NITROGENATED RARE – EARTH IRON ALLOYS

Eneida da Graça Guilherme

ABSTRACT

$\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ and $\text{NdFe}_{10.75}\text{Mo}_{1.25}$ alloys were synthesized by reduction-diffusion calciothermic process (RDC) from neodymium chloride (NdCl_3), iron, titanium, molybdenum and reduction agent (metallic calcium). The effect of process variables, like temperature, time, excess amount of NdCl_3 , heating rate, and composition variation of the $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ ($1 \geq x \geq 2$). Mother alloys in which 1:12 phase is major were nitrogenated by gas-solid reaction with N_2 and by chemical reaction with sodium azide (NaN_3). In addition, the influence of reducing particle size of the powdered mother alloys in the nitrogenation step with NaN_3 were studied. As prepared and interstitially modified $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ and $\text{NdFe}_{10.75}\text{Mo}_{1.25}$ alloys with nitrogen, were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, thermomagnetic analysis, SEM and EDS. Nitrogenation by gas-solid reaction with N_2 is found to be not promising, since resulted Curie temperatures (T_c) were lower than literature values. However, nitrogenation by chemical reaction with NaN_3 was efficient with higher or same T_c than previous reported results. The average increases on T_c and volumetric expansion were 200 °C and 4 %, respectively. Milling of the mother alloys before nitrogenation at 330 °C is preferred because reaction kinetics is enhanced. Nevertheless, at 450 °C, a competition between the interstitially modified compound formation (alloy + N) and alloy dissociation has occurred, resulting in a Fe- α phase increase.

SUMÁRIO

Página

I. INTRODUÇÃO	1
I.1 - Compostos Intermetálicos Modificados Intersticialmente	1
I.1.1 - Compostos Intermetálicos de Estrutura Tipo 1:12	4
I.1.1.1 - Estrutura Cristalina dos Compostos Intermetálicos $RFe_{12-x}M_x$ e $RFe_{12-x}M_xN_y$	4
I.1.1.2 - Diagrama de Fases dos Sistemas Ternários $RFe_{12-x}M_x$ (M = Ti e Mo)	8
I.1.1.3 - Propriedades Magnéticas dos Compostos Intermetálicos $RFe_{12-x}M_x$ e $RFe_{12-x}M_xN_y$	10
I.1.1.3.1 - Temperatura de Curie e Magnetização de Saturação	10
I.1.1.3.2 - Anisotropia Magnetocristalina	12
I.2 - Processos de Obtenção de Ligas $RFe_{12-x}M_x$	15
I.2.1 - Processo Convencional de Obtenção das Ligas $RFe_{12-x}M_x$	15
I.2.2 - O Processo de Redução-Difusão Calciotérmica (RDC)	17
I.3 - Processo de Modificação Intersticial por Fase Gasosa (MIG)	22
I.3.1 - Termodinâmica e Cinética das reações gás-sólido	22
I.4 - Processo de Nitrogenação via Reação Química com Azoteto de Sódio (NRQ)	31
I.5 - Objetivo Proposto	32

II. TRABALHO EXPERIMENTAL	33
II.1 - Matéria-Prima	33
II.2 - Método Proposto para Obtenção das Ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$	36
II.3 - Processo de Nitrogenação das Ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$	40
II.3.1 - Processo de Nitrogenação via reação gás-sólido (N_2)	41
II.3.2 - Processo de Nitrogenação via reação química com NaN_3 (NRQ)	43
II.4 - Métodos de Caracterização	48
II.4.1 - Difractometria de Raios X	48
II.4.2 - Espectroscopia Mössbauer	50
II.4.3 - Magnetometria	52
II.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
II.4.5 - Determinação da Distribuição Granulométrica e do Tamanho Médio de Partícula	55
II.4.6 - Análise Termodiferencial e Termogravimétrica	56
II.4.7 - Determinação do Teor de Oxigênio e Nitrogênio	56
II.4.8 - Fluorescência de Raios X	57
II.4.9 - Determinação do Rendimento do Processo de RDC	57
III. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
III.1 - Estudo das Variáveis do Processo de Obtenção das Ligas $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo , com $1 \leq x \leq 2$) por RDC	58
III.1.1 - Influência da Temperatura de RDC	58
III.1.2 - Influência do Tempo de RDC	63

III.1.3 - Influência do Teor, em excesso, do Cloreto de Neodímio (NdCl_3)	67
III.1.4 - Estudo do Processo de Formação da Fase Fe_2Ti na Liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$	70
III.1.5 - Efeito da Variação da Composição na Liga $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ ($x = 1,25$ e $1,5$)	76
III.1.6 – Termoanálise	83
III.1.7 - Estudo de Moagem	87
III.2 - Estudo de Nitrogenação	90
III.2.1 - Nitrogenação via Reação Sólido-Gás com N_2 das Ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, sem moagem	90
III.2.2 - Nitrogenação via Reação Química com NaN_3 das ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, sem moagem e moídas	94
III.2.2.1 - Nitrogenação via Reação Química com NaN_3 da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$	94
III.2.2.2 - Nitrogenação via Reação Química com NaN_3 das Ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$	100
IV. CONCLUSÕES	110
V. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS MAGNETICAMENTE DUROS À BASE DE LIGAS DE TERRA RARA - FERRO NITROGENADAS

I. INTRODUÇÃO

I.1 - Compostos Intermetálicos Modificados por Intersticiais

A introdução de átomos intersticiais não metálicos tais como hidrogênio (H), nitrogênio (N), carbono (C) ou boro (B), com pequenos raios atômicos, em metais ou compostos, mostra-se, atualmente, como um método promissor na fabricação de novos materiais magnéticos [1]. O processo de introdução de hidrogênio em compostos intermetálicos é bastante conhecido e largamente empregado desde a década de 60. Em materiais magnéticos, a inserção de H, além de melhorar as propriedades magnéticas, em especial a temperatura de Curie (T_c), permite a confecção de ímãs permanentes pelo processo de HDDR (Hidrogenação-Desproporção-Dessorção-Recombinação). Por outro lado, a possibilidade de drásticas mudanças nas propriedades magnéticas, pela inserção de nitrogênio, somente foi observada vinte anos depois, acidentalmente, em filmes finos de Fe-N, obtidos pela evaporação de Fe sob atmosfera de N_2 [2].

Desde então, tem-se intensificado a utilização do processo de modificação por intersticiais (MI) na preparação de materiais magnéticos à base de terra rara (R) e metal de transição (MT). Na verdade, a chamada modificação por intersticiais trata-se da incorporação de N, C ou H na estrutura cristalina do composto intermetálico, sem a formação de um novo composto, isto é, hidreto, nitreto ou carbeto. Têm-se, na realidade, compostos contendo H, N ou C em solução sólida, e a literatura internacional frequentemente os denomina como compostos intermetálicos modificados por intersticiais [1].

Entretanto, antes de se adentrar nos compostos intermetálicos de R-MT modificados por intersticiais, propriamente ditos, há a necessidade de se traçar um breve histórico sobre o desenvolvimento de materiais empregados na fabricação de ímãs permanentes.

A tecnologia de materiais para a confecção de ímãs permanentes, longamente dominada por ligas baseadas predominantemente no ferro, sofreu uma inflexão em 1967, com a descoberta do composto intermetálico SmCo_5 . Esse evento inaugurou uma nova concepção, a saber, a de combinar as vantagens dos metais 3d (forte interação de troca e alta densidade de spins) com as dos metais 4f (alta anisotropia magnetocristalina). Um interesse crescente foi verificado a partir de então, não apenas em razão das propriedades físicas destes ímãs, mas também pela diversidade de materiais (elementos) potencialmente utilizáveis. Uma vez que o uso intensivo do cobalto é limitado pelo alto custo (material estratégico e de baixa disponibilidade), o critério econômico orientou a busca por um novo ímã de terras raras à base de ferro. Dentre os compostos intermetálicos binários R-Fe, apenas os do tipo R_2Fe_{17} seriam potencialmente interessantes por terem magnetização elevada (alta concentração de átomos de ferro), e por apresentarem uma anisotropia cristalina favorável, a anisotropia uniaxial; todavia, as temperaturas de Curie (T_c) são excessivamente baixas [3,4]. O composto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, por exemplo, apresenta uma T_c da ordem de 60°C [4]. Desta forma, intensificou-se a pesquisa de novos compostos no sistema R-Fe, baseados no estudo de fases estáveis formadas nos sistemas ternários e quaternários. A descoberta em 1984 [5,6] dos ímãs de Nd-Fe-B, baseados no composto intermetálico ternário $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, foi o primeiro avanço real nesta direção.

Assim, os ímãs de Nd-Fe-B passaram a representar um novo conceito em termos de magnetos de altíssimo desempenho e em poucos anos conquistaram uma parcela significativa do mercado mundial de magnetos (14%) [7]. Por outro lado, as pesquisas foram estimuladas pela possibilidade de desenvolvimento de novos materiais contendo elementos que, embora não magnéticos, permitissem estabilizar estruturas cristalinas inexistentes em compostos binários. Neste sentido, despertou grande interesse a identificação de uma nova classe de compostos com a estrutura tetragonal do tipo ThMn_{12} , também chamados "1:12". Tal estrutura, embora não estável para RFe_{12} , pode

ser obtida em ligas $RFe_{12-y}M_y$ onde $M = Ti, Mo, V, Cr, Si, Al, \dots$ e $1,0 \leq y \leq 2,0$ [8,9]. Entre estas, o composto $SmFe_{11}Ti$ parece reunir as melhores características para ímãs, por possuir uma anisotropia uniaxial elevada [10,11].

Recentemente, o interesse pelas ligas R_2Fe_{17} foi reativado com a descoberta de que esses compostos absorvem nitrogênio em quantidades apreciáveis, resultando numa considerável melhoria de suas propriedades magnéticas intrínsecas [12]. Dentre os compostos da família R_2Fe_{17} , o intermetálico $Sm_2Fe_{17}N_y$, com $2,0 \leq y \leq 3,0$ se destaca por apresentar uma elevada temperatura de Curie (T_c), uma alta magnetização de saturação (M_s) e um elevado campo de anisotropia (B_A) [13,14]. A título de comparação, o $Sm_2Fe_{17}N_{2,3}$ apresenta uma T_c da ordem de $467^\circ C$, significativamente maior que a do Sm_2Fe_{17} que é apenas de $157^\circ C$ [14]. Efeitos análogos foram observados com a introdução de carbono nestes intermetálicos [15].

Mais recentemente, descobriu-se que as ligas da família $RFe_{12-x}M_x$, também podem absorver nitrogênio e carbono com efeitos ainda mais radicais [16,17], devido a uma drástica mudança da sua anisotropia magnetocristalina, que será discutida oportunamente.

Assim sendo, ambas as famílias de compostos intermetálicos, modificados por intersticiais, se apresentam hoje como fortes candidatas a futuras aplicações comerciais em ímãs permanentes.

1.1.1 - Compostos Intermetálicos de Estrutura Tipo 1:12

Atualmente, os compostos intermetálicos da família $RFe_{12-x}M_x$ têm sido alvo de muitas pesquisas na área de magnetismo. Embora o composto binário RFe_{12} não se forme, a fase 1:12 pode ser estabilizada pela substituição do ferro por outros metais, tais como; Ti, Mo, V, Cr, W, Si e Al.

1.1.1.1 - Estrutura Cristalina dos Compostos Intermetálicos $RFe_{12-x}M_x$ e $RFe_{12-x}M_xN_y$

Os compostos intermetálicos da família $RFe_{12-x}M_x$ ($1,0 \leq x \leq 4,0$) apresentam uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado do tipo $ThMn_{12}$, com 26 átomos por célula unitária, e pertencem ao grupo espacial $I4/mmm$ [18-21]. Os átomos de terra rara ocupam o sítio 2a, enquanto que os átomos de Fe encontram-se distribuídos nos três sítios 8i, 8f e 8j, conforme pode-se observar na figura 1.1. Os sítios 8f e 8j são ocupados integralmente pelos átomos de Fe, ao passo que o sítio 8i é preenchido parcialmente pelos átomos de Fe e M, nos compostos intermetálicos com titânio ou molibdênio [22]. Yelon e Hadjipanayis mostraram que quando $M = V$, o sítio ocupado parcialmente é o 8j [23]. Na tabela 1.1 pode-se observar a ocupação preferencial pelos átomos de Fe e M nos três sítios cristalográficos dos compostos ternários do tipo $ThMn_2$.

A nitrogação destes compostos intermetálicos não provoca uma modificação da estrutura cristalina, porém os parâmetros da rede são alterados, no sentido de haver uma expansão volumétrica da célula unitária. Uma vez que o raio do átomo de nitrogênio é menor que o das outras espécies pertinentes, a expansão volumétrica é uma indicação de que os átomos de nitrogênio devem se inserir na rede de maneira intersticial ao invés de substitucional [16]. Os átomos de nitrogênio ocupam, preferencialmente, os sítios octaédricos 2b [24]. Os sítios 2b são rodeados por dois átomos de terra rara e quatro de ferro. Esses sítios apresentam uma posição energeticamente

favorável, uma vez que estão mais próximos dos átomos de terra rara, se comparados aos outros sítios intersticiais presentes nessa estrutura cristalina. Além disso, a grande diferença de eletronegatividade existente entre o nitrogênio e a terra rara torna esses sítios energeticamente mais favoráveis para a ocupação, em razão de maior estabilidade. A figura 1.1 apresenta a estrutura cristalina do composto intermetálico $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_y$.

Teoricamente, a estrutura ThMn_{12} deveria apresentar um átomo de N intersticial por fórmula. Porém, na prática, os sítios intersticiais não são totalmente ocupados, por isso a fórmula pode ser escrita como $\text{R}(\text{Fe},\text{M})_{12}\text{N}_y$ com $y \leq 1,0$ [16,19]. Entretanto, em muitos casos, a quantidade de nitrogênio encontrada foi maior que 1. Esse fato pode ser explicado, uma vez que durante o processo de nitrogenação também ocorre a decomposição (desproporcionamento) da liga. Desta forma, a quantidade extra de nitrogênio pode ser proveniente dos produtos de decomposição, a saber, o nitreto de terra rara (R-N) e o nitreto de ferro (Fe-N). Suzuki et al. [25] sugeriram que não só o sítio 2b como outros sítios são preenchidos pelos átomos de nitrogênio. Fujii et al. [26] mostraram, por difratometria de neutrons, que no composto $\text{NdFe}_8\text{Co}_3\text{TiN}_y$, a ocupação do sítio 2b por nitrogênio é apenas 0,5, embora a quantidade de nitrogênio estimada fosse maior do que 1. Assim, Fujii et al. sugeriram que os átomos restantes de nitrogênio ocupariam outros sítios intersticiais tetraédricos próximos aos átomos de Ti, devido à grande afinidade química existente entre eles. Possivelmente, os sítios ocupados pelos átomos de nitrogênio seriam 16m ou 4d [26]. Desta forma, pode-se concluir que durante o processo de nitrogenação desses compostos intermetálicos, a absorção de nitrogênio se dê de forma não homogênea ou a estrutura ThMn_{12} começa a se decompor durante a nitrogenação ou, ainda, que ambos os fenômenos possam ocorrer simultaneamente.

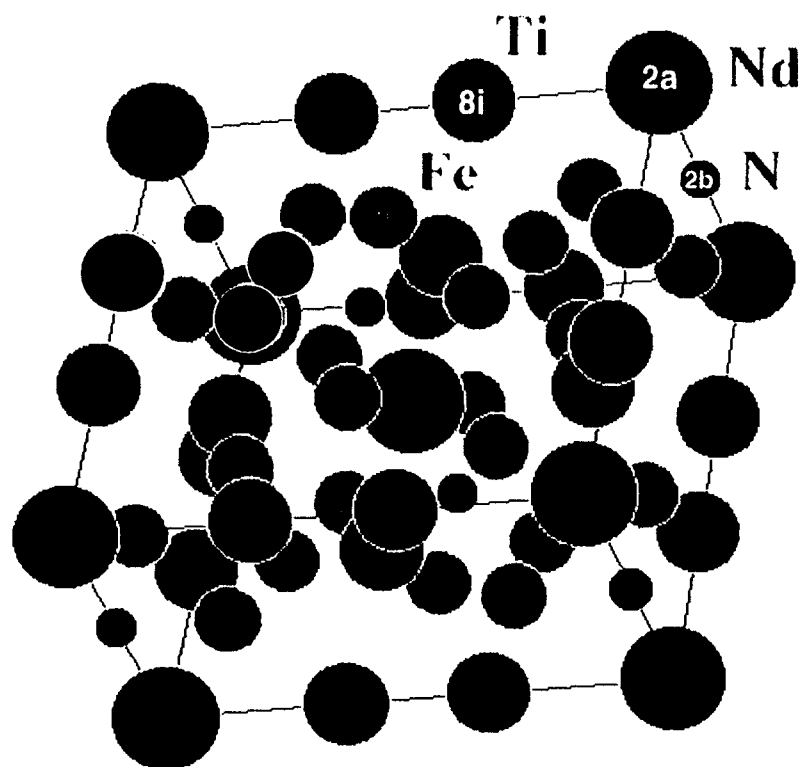


Figura 1.1 - Representação esquemática da célula unitária do tipo ThMn_{12} para o intermetálico $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_y$ [24].

Tabela 1.1 - Ocupação preferencial pelos átomos de Fe e M, nos três sítios cristalográficos dos intermetálicos ternários do tipo ThMn_{12} [22,23].

$\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$	8i	8f	8j
RFe_{11}Ti	Ti, Fe	Fe	Fe
$\text{RFe}_{10}\text{V}_2$	Fe	Fe	V, Fe
$\text{RFe}_{10}\text{Cr}_2$	Cr, Fe	Fe	Fe
$\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$	Mo, Fe	Fe	Fe
$\text{RFe}_{10}\text{Si}_2$	Si, Fe	Fe	Fe
RFe_6Al_6	Al	Al, Fe	Fe
$\text{RFe}_{10}\text{Al}_2$	Fe	Al, Fe	Al, Fe

Na tabela 1.2 pode-se observar que a ocupação dos sítios intersticiais 2b pelos átomos de nitrogênio (y) nos compostos intermetálicos modificados por intersticiais é apenas parcial ($y < 1$) [1,24].

Tabela 1.2 - Ocupação do sítio intersticial 2b pelos átomos de nitrogênio, nos compostos intermetálicos 1:12 modificados por intersticiais [1].

Composto	y
$\text{YFe}_{11}\text{TiN}_y$	0,53
$\text{YFe}_{10}\text{V}_2\text{N}_y$	0,44
$\text{YFe}_{10,2}\text{Mo}_{1,8}\text{N}_y$	0,80
$\text{YFe}_{10,6}\text{Mo}_{1,4}\text{N}_y$	0,80
$\text{YFe}_{11}\text{MoN}_y$	0,96
$\text{YFe}_9\text{Mo}_3\text{N}_y$	0,94
$\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_y$	0,49

Na tabela 1.3 são apresentados os dados de variação volumétrica para alguns compostos da família $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo com $1 \leq x \leq 2$) e seus respectivos intermetálicos, modificados intersticialmente pela inserção de nitrogênio. Adicionalmente, pode-se verificar pela variação da razão c/a , que a maior expansão se dá no plano basal [16,27].

Tabela 1.3 - Parâmetros da rede dos compostos $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ e $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x\text{N}_y$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo com $1 \leq x \leq 2$). A quantidade $\Delta V/V$ representa a mudança volumétrica da célula unitária após a nitrogenação [16,27].

COMPOSTO	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)
YFe_{11}Ti	8,503	4,800	0,564	347,04	—
$\text{YFe}_{11}\text{TiN}_y$	8,611	4,821	0,559	357,47	3,0
$\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$	8,574	4,844	0,565	356,10	—
$\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_y$	8,701	4,907	0,563	371,50	4,4
$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$	8,557	4,788	0,556	350,58	—
$\text{SmFe}_{11}\text{TiN}_y$	8,641	4,800	0,556	358,40	2,2
$\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2$	8,553	4,798	0,561	350,99	—
$\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_y$	8,670	4,799	0,554	360,73	2,7
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	8,662	4,818	0,557	361,50	—
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_y$	8,670	4,870	0,556	366,07	1,5
$\text{GdFe}_{10}\text{Mo}_2$	8,568	4,802	0,560	352,52	—
$\text{GdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_y$	8,666	4,819	0,556	361,91	2,7

1.1.1.2 - Diagrama de Fases dos Sistemas Ternários $RFe_{12-x}M_x$ ($M = Ti$ e Mo)

Vários estudos foram feitos com o intuito de se estabelecer as fases presentes na região rica em Fe do sistema ternário Sm-Fe-Ti devido, principalmente, à possibilidade de utilização deste material como ímã permanente [22].

Com a descoberta de que alguns intermetálicos da família $RFe_{12-x}M_x$ melhoram suas propriedades magnéticas com a nitrogação passou-se a investigar as fases presentes em outros sistemas ternários, em especial, o sistema Nd-Fe-Ti. Collocott e al. [28] encontraram uma nova fase nesse sistema, que apresentou estrutura monoclinica e estequiometria R_2Fe_{19} ou "2:19". Posteriormente, Hu e Yelon [29] mostraram que a composição desta fase era na realidade $Nd_3(Fe,Ti)_{29}$ ou "3:29". Complementarmente, Margarian et al. [30] ao investigarem a região rica em Fe do diagrama de fase do sistema ternário Nd-Fe-Ti, a 1100 °C, determinaram que as maiores fases presentes eram: i. fase tetragonal $Nd(Fe,Ti)_{12}$ ou "1:12", ii. fase romboédrica $Nd_2(Fe,Ti)_{17}$ ou "2:17" e, iii. fase monoclinica $Nd_3(Fe,Ti)_{29}$ ou "3:29". Na figura 1.2 pode-se observar o diagrama de fases da região rica em Fe do sistema Nd-Fe-Ti. Tratamentos de homogeneização a 900 °C das fases ternárias "1:12" e "3:29" resultam numa pequena decomposição das mesmas em $Nd_2(Fe,Ti)_{17}$, Fe_2Ti e Fe- α .

Desta forma, para a obtenção de intermetálicos $RFe_{12-x}Ti_x$, formados majoritariamente pela fase "1:12", há necessidade de se trabalhar com uma estequiometria precisa, uma vez que o campo de ocorrência da mesma é muito pequeno e qualquer desvio pode acarretar a presença de outras fases, algumas vezes indesejáveis.

O diagrama de fases do sistema ternário Nd-Fe-Mo foi estudada por Müller [31]. As ligas foram obtidas pelo processo de fusão seguidas de tratamentos térmicos de homogeneização. Sugeriu-se que a fase $ThMn_{12}$ ou "1:12" seja formada pela reação peritética $L + Fe \rightarrow 1:12$, ou, por $L \rightarrow 1:12$. Na região rica em ferro as principais fases sólidas formadas foram: $ThMn_{12}$ (fase "1:12"), Fe- α e Th_2Zn_{17} (fase "2:17"). Na figura 1.3 pode-se observar o

diagrama de fases da região rica em Fe. Diferentemente, do sistema ternário Nd-Fe-Ti, não se observou a formação da fase Fe_2Mo , comumente denominada de fase de Laves. Além disto, o campo de ocorrência desta fase no diagrama binário Fe-Mo, é pequeno.

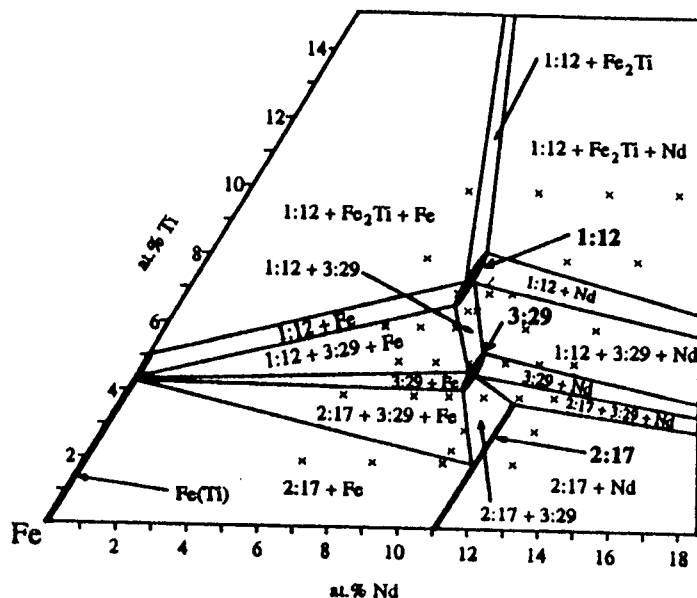


Figura 1.2 - Seção isotérmica a 1100 °C da região rica em Fe sistema ternário Nd-Fe-Ti [30].

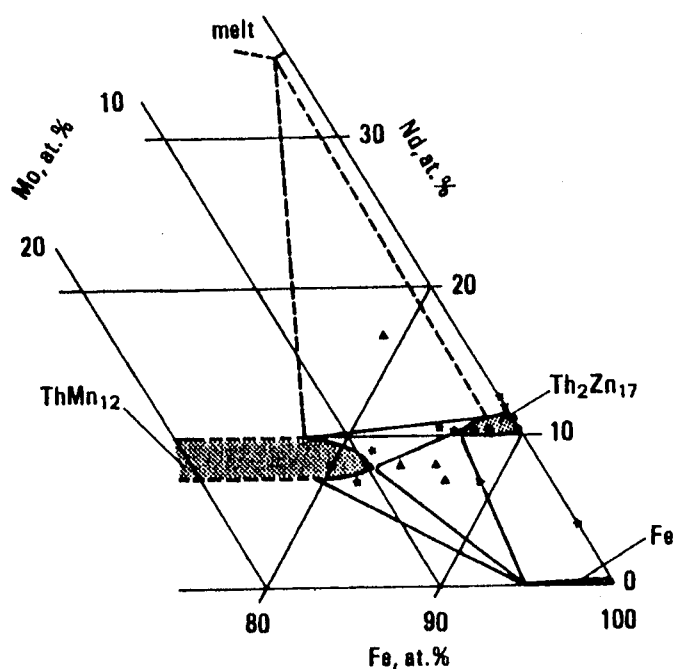


Figura 1.3 - Seção isotérmica a 1100 °C da região rica em Fe sistema do ternário Nd-Fe-Mo a 1100°C [31].

1.1.1.3 - Propriedades Magnéticas dos Compostos Intermetálicos $RFe_{12-x}M_x$ e $RFe_{12-x}M_xN_y$

1.1.1.3.1 - Temperatura de Curie e Magnetização de Saturação

Assim como no caso do composto do tipo 2:17, as propriedades magnéticas dos intermetálicos da família $RFe_{12-x}M_x$ também são fortemente influenciadas pela presença de átomos intersticiais de nitrogênio [16, 17, 21, 28]. Uma das conseqüências é o aumento da temperatura de Curie (T_c), em média, de 200 °C. A tabela 1.4 mostra as temperaturas de Curie de alguns intermetálicos da família $RFe_{12-x}M_x$ e $RFe_{12-x}M_xN_y$.

As temperaturas de Curie nos compostos R-Fe são governadas por três interações de troca, a saber: i. as interações Fe-Fe (3d-3d), de troca direta, devido a sobreposição das funções de onda dos elétrons 3d, que são fortes o suficiente para dominar T_c ; ii. as interações de troca R-Fe (4f-3d) devido ao acoplamento dos momentos R com Fe; iii. interações de troca R-R (4f-4f), que são fracas e negligenciáveis se comparadas com as demais.

Desta forma, uma explicação para o aumento da temperatura de Curie reside no fato de que as propriedades magnéticas dos intermetálicos R-Fe estão relacionadas com a distância interatômica e o número de vizinhos mais próximos formando pares de átomos de Fe-Fe. Com a expansão volumétrica, motivada pela absorção de nitrogênio, as interações de troca entre os átomos são fortalecidas, e, conseqüentemente, tem-se o aumento da temperatura de Curie [27, 32-34].

Outra característica importante a ser destacada é o aumento do momento do ferro (μ_{Fe}). Tal aumento pode ser resultado da alteração na distribuição dos elétrons condutores das bandas 3d, que se estreitam com a introdução de nitrogênio [16]. Em compostos com $R=Y$, nos quais o momento 4f é ausente, o momento do Fe sofre um considerável aumento, passando de $1,69\mu_B$ para $1,98\mu_B$ (médias sobre os três sítios; vide tabela 1.4). Além disto, observa-se um aumento da T_c para todos os compostos da série $RFe_{11}TiN_y$ [32]. Uma razão para este aumento pode ser explicada pela grande

eletronegatividade dos átomos de nitrogênio. Sendo a eletronegatividade do N ($x_N = 3,0$), muito maior que a do íon de terra rara ($x_R = 1,10$) e do íon de Fe ($x_{Fe} = 1,8$), os átomos de nitrogênio têm a tendência de atrair os elétrons de valência das terras raras e do ferro. Assim, este efeito diminui a transferência dos elétrons para a banda 3d do Fe, o que ocasiona o aumento do momento do Fe e, conseqüentemente, da magnetização de saturação destes compostos [32,33,38]. As diferentes variações volumétricas revelam que compostos com diferentes terras raras absorvem diferentes quantidades de nitrogênio (vide tabela 1.3), o que, também justifica as diferenças da temperatura de Curie (tabela 1.4). Comportamentos análogos foram observados nos compostos intermetálicos das famílias $RFe_{12-x}M_xN_y$, com $M = Mo$ ou V [35-37].

Tabela 1.4 - Temperaturas de Curie e magnetizações de saturação para os compostos intermetálicos $RFe_{12-x}M$ e $RFe_{12-x}MN_y$, com $M = Ti, Mo$ e V . Sendo μ_S o momento por unidade de fórmula, μ_{Fe} o momento médio do ferro e μ_R o momento do íon de terra rara [1,16,35].

COMPOSTO	σ_S (emu/g)	σ_S (emu/g)	μ_S	μ_{Fe}	μ_R	T_C	ΔT_C
	T=1,5K	T=300K	($\mu_B/U.F.$)	(μ_B/Fe)	(μ_B/R)	(K)	(K)
$YFe_{11}Ti$	138,02	120,09	18,57	1,69	0	540	—
$YFe_{11}TiN_y$	167,51	147,36	21,75	1,98	0	739	199
$NdFe_{11}Ti$	149,28	132,76	21,27	1,69	2,71	570	—
$NdFe_{11}TiN_y$	158,80	145,35	23,22	1,98	1,38	740	170
$SmFe_{11}Ti$	131,36	121,51	19,12	1,69	0,55	600	—
$SmFe_{11}TiN_y$	144,69	—	21,23	1,98	-0,28	742	142
$YFe_{10,5}Mo_{1,5}$	—	129,70	19,00	1,81	0	435	—
$YFe_{10,5}Mo_{1,5}N_y$	—	145,10	21,60	2,06	0	580	145
$YFe_{10,5}V_{1,5}$	—	136,90	18,40	1,75	0	582	—
$YFe_{10,5}V_{1,5}N_y$	—	159,10	21,80	2,08	0	793	211
$YFe_{12}Mo_2$	—	—	14,06	1,41	0	309	—
$YFe_{12}Mo_2N_y$	—	—	16,70	1,67	0	485	176
$NdFe_{12}Mo_2$	—	—	18,22	1,49	3,27	365	—
$NdFe_{12}Mo_2N_y$	—	—	18,30	1,50	3,27	518	153

1.1.1.3.2 - Anisotropia Magnetocristalina

O eixo de fácil magnetização da subrede do Fe, da família dos intermetálicos $RFe_{12-x}M_x$, é o eixo tetragonal (c), quando x assume pequenos valores. Considerando somente a interação de menor ordem do campo cristalino, a subrede da terra rara prefere o eixo c para $R = Sm, Er$ e Tm , para as quais os coeficientes de Stevens de segunda ordem, α_J , são negativos, pois o fator de segunda ordem do campo cristalino (A_{20}) é negativo. A maior parte dos compostos intermetálicos $RFe_{11}Ti$ apresenta anisotropia uniaxial devido à forte contribuição da subrede do Fe, exceto quando $R = Pr$ e Tb [19,39]. A baixas temperaturas, a reorientação de spins faz-se presente nos compostos com $R = Nd, Tb$ e Dy , devido à competição entre as subredes do Fe e da terra rara. No composto no qual $R = Er$ esse efeito também ocorre, pela contribuição dos fatores de maior ordem do campo cristalino.

A subrede do ferro mantém a sua anisotropia uniaxial, ao longo do eixo c, nos compostos 1:12 após a modificação intersticial. Porém, mudanças drásticas são observadas na anisotropia magnetocristalina da subrede das terras raras. Estas podem ser entendidas pela alteração das propriedades eletrônicas induzida pelos átomos intersticiais de nitrogênio que, nos compostos intersticiais "1:12" e "2:17", localizam-se na vizinhança dos átomos de terra rara (R), conforme pode-se observar na figura 1.4. Desta forma, o nitrogênio intersticial influencia diretamente a distribuição de cargas ao redor dos átomos de terras raras e, portanto, o campo cristalino dos átomos de terra rara [32].

O fator de segunda ordem do campo cristalino (A_{20}) muda o sinal de negativo para positivo nos compostos intersticiais "1:12", quando $R = Ce, Pr$ e Nd , propiciando, assim, uma forte anisotropia uniaxial [19,32,33,40-43]. Entretanto, quando $R = Sm$, observa-se o efeito inverso, ou seja, a anisotropia passa de uniaxial para planar com a nitrogenação [32,33], conforme pode ser observado na tabela 1.5.

O campo de anisotropia (B_A) para o composto $NdFe_{11}TiN_y$ é de 9,5 T, enquanto que para $NdFe_{11}Ti$ é significativamente menor, 2,4 T. Para os compostos intermetálicos $NdFe_{10}Mo_2$, $NdFe_{10}V_2$ e seus respectivos compostos

modificados intersticialmente pela inserção de nitrogênio, os resultados são similares. O intermetálico $\text{SmFe}_{10}\text{V}_2$ apresenta um alto campo de anisotropia (10,5 T) [36]. Entretanto, o valor de B_A para do composto intermetálico nitrogenado é menor, uma vez que as curvas de magnetização paralela e perpendicular à direção de magnetização são próximas. Desta forma, compostos intermetálicos do tipo 1:12, nos quais $R=\text{Sm}$, apresentam uma forte anisotropia uniaxial, enquanto que seus compostos nitrogenados ou com N dissolvidos exibem uma forte anisotropia planar.

Tabela 1.5 - Anisotropia magnetocristalina dos intermetálicos 1:12 sem e com nitrogênio dissolvido. A direção de fácil magnetização é representada pela sigla "DFM" [21,36].

COMPOSTO	$B_A(\text{T})$ 10 K	$B_A(\text{T})$ 300 K	DFM 10 K	DFM 300 K
$\text{YFe}_{10}\text{V}_2$	4,8	2,7	eixo c	eixo c
$\text{YFe}_{10}\text{V}_2\text{N}_y$	3,8	1,9	eixo c	eixo c
$\text{NdFe}_{10}\text{V}_2$	—	1,8	cone	eixo c
$\text{NdFe}_{10}\text{V}_2\text{N}_y$	13,0	7,5	eixo c	eixo c
$\text{SmFe}_{10}\text{V}_2$	15,0	10,5	eixo c	eixo c
$\text{SmFe}_{10}\text{V}_2\text{N}_y$	—	—	plano ab	plano ab
$\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$	—	2,4	cone	eixo c
$\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_y$	18,0	9,5	eixo c	eixo c
$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$	—	10,5	eixo c	eixo c
$\text{SmFe}_{11}\text{TiN}_y$	—	—	plano ab	plano ab
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	2,0	1,0	cone	eixo c
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_y$	14,2	7,1	eixo c	eixo c
$\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$	—	0,18	—	eixo c
$\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}\text{N}_y$	—	8,2	—	eixo c
$\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$	—	0,56	—	eixo c
$\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}\text{N}_y$	—	9,36	—	eixo c

Empregando o modelo "single-ion", Yang et al. estimaram o valor do fator de segunda ordem do campo cristalino em $A_{20} = 85 \text{ Ka}_0^{-2}$ para $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_y$ em contraste com $A_{20} = -30 \text{ Ka}_0^{-2}$ para RFe_{11}Ti [32]. O valor de A_{20} , utilizando o modelo "bonding charge" também foi estimado por Li e Cadogan [40]. Encontram o valor de $A_{20} = 170 \text{ Ka}_0^{-2}$ para $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_{0,5}$ e de $A_{20} = 370 \text{ Ka}_0^{-2}$

para $RFe_{11}TiN_{1,0}$, valor esse que corresponde a um campo de anisotropia (B_A) de 13 T, à temperatura ambiente.

Recentemente, Jin et al. calcularam o valor da constante de anisotropia magnética efetiva ($K_{ef} = K_1$) em ligas nanocristalinas de Nd-Fe-Ti-N [44]. A constante de anisotropia magnética efetiva, conforme o seu sinal seja positivo ou negativo, indica se a anisotropia é uniaxial ou planar. Assim, K_{ef} para a liga Nd-Fe-Ti-N vale $4,79 \times 10^6 \text{ J/m}^3$. Já, para as ligas com Mo e V nitrogenadas, os valores de K_{ef} valem $4,81 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ e $4,42 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, respectivamente. Como as diferenças entre as constantes de anisotropia para as ligas com Ti, Mo e V foram pequenas, sugeriu-se que, o efeito da microestrutura é mais importante que o da anisotropia, para a coercividade dessas ligas.

Os intermetálicos intersticiais 1:12 com molibdênio e vanádio apresentam comportamentos similares no que tange a anisotropia magnetocristalina. Assim, estes compostos intersticiais, quando $R = Nd$, também apresentam anisotropia uniaxial na direção do eixo c [45-50].

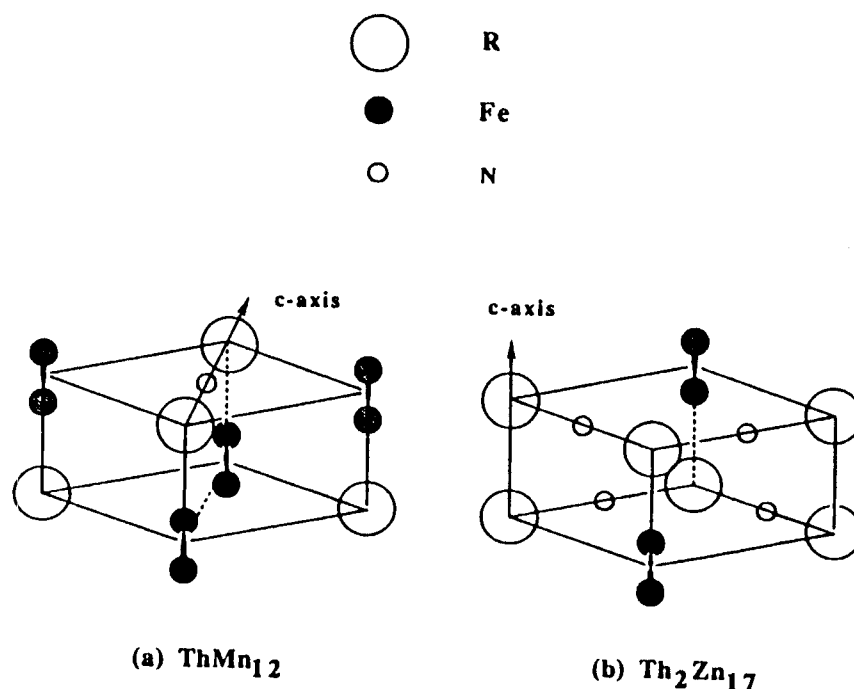


Figura 1.4 - Localização dos sítios intersticiais de nitrogênio na célula unitária na estrutura $ThMn_{12}$ e Th_2Zn_{17} [40].

Portanto, os materiais de maior interesse tecnológico para futuras aplicações em ímãs permanentes são os compostos intersticiais 1:12, nos quais as terras raras empregadas são neodímio (Nd) e o praseodímio (Pr). Além disso, os intermetálicos modificados por intersticiais $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_y$ e $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_y$ vêm mostrando-se como os mais promissores da família $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$.

1.2 - Processos de Obtenção de Ligas $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$

Os processos de obtenção das ligas ternárias da família $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ são, em muitos aspectos, similares aos das ligas binárias R_2Fe_{17} . Dentre os processos metalúrgicos de preparação de ligas, o mais utilizado é o processo de fusão a arco ou indução, também conhecido por processo convencional. O processo de redução-difusão calciotérmica (RDC) foi empregado para obtenção da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. A seguir serão apresentados alguns aspectos sobre esses processos.

1.2.1 - Processo Convencional de Obtenção das Ligas $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$

O processo de fusão é o mais utilizado para a obtenção das ligas $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$, por propiciar um maior controle do teor de oxigênio durante as etapas de fabricação. Este processo consiste na fusão dos elementos R (terra rara), Fe e M (Ti, Mo, V, Cr, W, Al, Si), sob atmosfera de argônio purificado. O bruto de fusão é resfriado rapidamente, objetivando-se minimizar a contaminação por oxigênio e a ocorrência de Fe- γ (austenita) durante a solidificação da liga.

As temperaturas de fusão são geralmente altas, e situam-se na faixa de 1700 a 3000° C. Nessas condições, os metais de terras raras reagem fortemente com a maioria dos componentes da atmosfera (O_2 , N_2 , CO_2 , CO, H_2O), bem como com o material do próprio cadinho.

Após a etapa de solidificação, e antes da moagem, a liga é submetida a um tratamento térmico de homogeneização. A homogeneização é necessária

para a eliminação, principalmente, da fase Fe- α (ferrita), magneticamente mole. O Fe- α se encontra presente na estrutura bruta de fusão do lingote, uma vez que a velocidade de resfriamento é limitada, principalmente nas regiões mais internas. A eliminação desta fase contribui não apenas para a melhoria das propriedades magnéticas, mas também para a eficiência da pulverização do lingote. Esse tratamento térmico é feito a temperaturas de 850 a 1100 °C por longos períodos, que variam de um dia a três semanas, seguidos de um resfriamento rápido em água [18,20,21,30,31,37]. Porém, apesar do emprego de longos tempos de homogeneização, uma certa quantidade de Fe- α continua presente nas ligas RFe_{12-x}M_x.

Homogeneizados, os lingotes têm que ser cominuídos até à forma pulverulenta, pois a metalurgia do pó é empregada na confecção da forma final do ímã, além do que, as partículas do pó podem ser melhor nitrogenadas. O procedimento mais comum é a trituração e moagem em moinho de bolas ou vibratório. A moagem prossegue até à faixa granulométrica final ou próxima, seguida de um peneiramento. Na literatura, não há um consenso no que concerne ao tamanho de partícula adequado que esses pós devam possuir para serem submetidos à etapa de nitrogenação. Trabalha-se apenas com pós finos, a fim de se melhorar a cinética de reação nessa etapa. Tang et al. [17] utilizaram pós com tamanho de partícula inferior a 45 μm , enquanto que, Wang e Hadjipanayis [41] empregaram pós na faixa granulométrica de 10 a 30 μm . Nessa etapa, cuidados rigorosos devem ser tomados para se evitar a oxidação ou a contaminação do pó.

Na grande maioria dos trabalhos citados na literatura, as ligas da família RFe_{12-x}M_x são fundidas num forno a indução [33,39,51] ou a arco [17,18,20,36,37,52], sob uma atmosfera de argônio. Esse método tem como vantagem possibilitar a produção da liga em maiores escalas, além de propiciar uma homogeneização mais efetiva pela interação do campo induzido e das correntes de "Foucault" no metal. Entretanto, essas vantagens são contrapostas pelo alto custo inicial do equipamento.

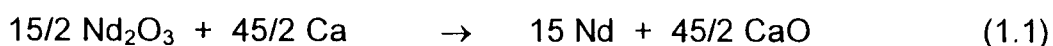
1.2.2 - O Processo de Redução-Difusão Calciotérmica (RDC)

Para contornar algumas dificuldades apresentadas pelo processo de fusão, rotas alternativas de obtenção da liga têm sido propostas, como por exemplo, a redução-difusão calciotérmica (RDC), uma variante da redução metalotérmica (aluminotermia, magnesiotermia), mais difundida.

Esse processo (RDC) consiste na redução dos óxidos dos metais de terras raras, na presença de metais de transição, ambos na forma de pó, empregando-se o cálcio como agente redutor. As reações associadas e o controle das proporções dos reagentes envolvidos permitem a obtenção da liga com a composição desejada. Além disso, a maioria das terras raras é comercializada, principalmente, na forma de óxido.

Duas variações deste processo, para a obtenção de ligas de Sm-Co, foram, independentemente, desenvolvidas na década de setenta por Cech [53] e por Herget e Domazer. [54], a saber, o processo de redução-difusão como apresentado acima e a co-redução, no qual óxidos de metais de transição também são reduzidos pelo cálcio. Herget, em 1985 [55], se utilizou da RDC para a obtenção das ligas de Nd-Fe-B, de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, como a sugerida por Sagawa et al. [5].

O processo desenvolvido por Herget consiste na redução com cálcio metálico do óxido de neodímio na presença de Fe e da liga Fe-B, seguida pela difusão dos constituintes e a formação da liga. As reações que descrevem estas etapas são apresentadas a seguir:



Uma vez que a energia livre padrão de formação do óxido de cálcio (ΔG_f^0) é menor que a do óxido de neodímio (ΔG_f^0), conforme pode ser observado na tabela 1.6, o primeiro, na forma metálica, pode ser usado como agente redutor do segundo. Por outro lado, como a diferença entre os valores de energia livre de formação do óxido de cálcio e de neodímio é muito

pequena, não há liberação de calor suficiente para a fusão da liga durante o processo. Como resultado, a liga formada permanece na forma particulada, o que favorece a etapa de moagem [55].

A escolha do agente redutor recai, antes de tudo, na possibilidade termodinâmica de ocorrência da reação de redução, que pode ser avaliada pela variação de energia livre (ΔG^0_f) padrão da reação, conforme descrito anteriormente. Além disso, outros requisitos devem também ser obedecidos pelo agente redutor escolhido:

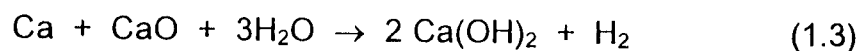
- não formação de liga com os demais reagentes;
- baixo custo;
- facilidade de manuseio;
- facilidade de separação entre a liga e a escória;
- pontos de fusão e de ebulição suficientemente elevados, com o fito de evitar-se perdas por evaporação
- alto grau de pureza.

Analizando os aspectos acima apresentados, pode-se constatar que o agente redutor mais adequado para promover a redução do óxido de neodímio é o cálcio metálico [56].

Tabela 1.6 - Energia livre padrão de formação dos óxidos de alguns elementos [55].

ELEMENTO	$-\Delta G^0_f$ (cal)	$-\Delta G^0_f$ (cal)
	25 °C	727 °C
CaO	144,350	127,200
1/3Pr ₂ O ₃	140,165	125,335
1/3Nd ₂ O ₃	137,500	121,735
1/3Sm ₂ O ₃	136,485	122,000

O óxido de cálcio formado e o excesso de cálcio metálico não consumido são removidos pela imersão do produto em água deionizada. Esta reação pode ser representada por:



No processo de redução-difusão calciotérmica, desenvolvido por Herget [55] para obtenção do composto intermetálico $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, o óxido de neodímio, o Fe e a liga Fe-B são misturados e a mistura homogeneizada em um misturador mecânico. Em seguida o cálcio granulado é adicionado à massa homogeneizada. A mistura é colocada num cadinho de aço inoxidável. O cadinho é inserido numa retorta, que por sua vez é introduzida num forno resistivo. O conjunto (retorta + cadinho) é aquecido a 1200 °C sob vácuo, durante 4 horas. O produto é então imerso em água.

Em trabalho anterior [56], da presente autora, foi empregado o processo RDC para a obtenção do composto intermetálico $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Algumas modificações de processamento foram introduzidas com o intuito de melhorar a qualidade do produto reagido. Dentre elas, pode-se citar, o aquecimento lento até 400 °C sob vácuo visando eliminar impurezas voláteis, e a utilização de atmosfera positiva de argônio ultrapuro à temperatura do processo de redução-difusão (1100 °C), para se diminuir a perda de neodímio por evaporação. O tamanho médio de partícula obtido foi, geralmente, menor do que 100 μm [55,56] .

Liu et al. [57] empregaram o processo de RDC para obtenção do composto intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ para posterior nitrogenação. O processo consiste, inicialmente, na mistura de pós de óxido de samário (Sm_2O_3) e de Fe. Em seguida, a massa homogeneizada foi misturada ao cálcio granulado. A redução-difusão foi realizada a 1180 °C por tempos de 2 a 6 horas, sob atmosfera de argônio. O produto reagido foi decrepitado com hidrogênio e, em seguida, lavado em água deionizada para se retirar o CaO formado. Antes da nitrogenação, o H_2 foi removido pelo aquecimento a 280 °C do produto hidrogenado. Em seguida, os pós de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ foram nitrogenados sob atmosfera estática ou em fluxo de N_2 , a pressões que variaram de 1 a 3 atm.

Dentre as vantagens que o processo oferece em relação ao convencional (fusão) pode-se citar:

- a) o menor custo associado à utilização de óxidos dos metais de terras raras, forma mais comum e barata em que estes elementos são comercializados;
- b) a facilidade de manuseio dos referidos óxidos, pois podem ser manipulados ao ar;
- c) obtenção da liga na composição desejada de maneira direta e expedita, não sendo necessário tratamento adicional de homogeneização;
- d) obtenção da liga já na forma particulada e com elevada porosidade, dispensando ou facilitando a moagem posterior, bem como a nitrogação.

A presença de impurezas, tais como, cálcio e oxigênio, em teores acima dos obtidos com a fusão, é a grande desvantagem do processo RDC, sobretudo porque tais impurezas, podem acarretar a degradação das propriedades magnéticas.

Neste ponto, é oportuno mencionar o trabalho desenvolvido por Guangfei et al. [58], no qual o óxido de neodímio foi substituído pelo seu cloreto (NdCl_3) para a obtenção da liga Nd-Fe-B-Co. A vantagem deste procedimento, em relação ao anterior, é o emprego de menores temperaturas e tempos de redução-difusão, uma vez que o cloreto de neodímio ($T_f=758^\circ\text{C}$) e o cálcio ($T_f=850^\circ\text{C}$) estarão na forma líquida às temperaturas de redução e difusão. Além disso, o subproduto formado, o cloreto de cálcio (CaCl_2), dissolve-se mais facilmente na água do que o CaO .

Na tabela 1.7 encontram-se as energias livres de formação dos cloretos de neodímio e de cálcio. Como a energia de formação do CaCl_2 é menor do que a do NdCl_3 , o cálcio metálico também é capaz de reduzir o NdCl_3 . Neste caso, a reação envolvida é a seguinte:

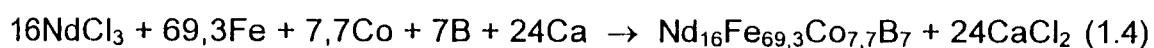
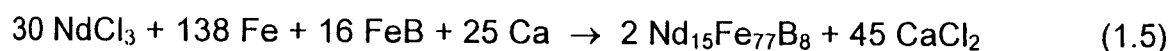


Tabela 1.7 - Energia livre padrão de formação e ponto de fusão do NdCl_3 , CaCl_2 e Ca [58].

ELEMENTO	Fusão (°C)	$-\Delta G_f^0$ (cal)	$-\Delta G_f^0$ (cal)
		25 °C	727 °C
Ca	851	—	—
1/3 NdCl_3	758	86,352	101,309
1/3 CaCl_2	782	99,755	116,680

O emprego do cloreto na obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por RDC também foi realizado em trabalhos anteriores [56,59,60] com resultados bastantes promissores. A equação que descreve a reação é a seguinte:



Desta forma, procurou-se utilizar os conhecimentos adquiridos na obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por redução-difusão calciotérmica, para a preparação de ligas da família $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$. Utilizar-se-á esse processo em especial para obtenção de ligas 1:12, com $\text{R} = \text{Nd}$ e $\text{M} = \text{Ti}$ ou Mo . Neste sentido, há dois aspectos originais deste trabalho devem ser ressaltados:

- compostos do tipo 1:12 têm sido obtidos, geralmente, por fusão, e em menor escala por "mechanical alloying" [61,62], porém, não há, até o momento dados publicados na literatura sobre o processamento por RDC desses materiais partindo-se dos pós de NdCl_3 , Fe, Ti ou Mo;
- emprego inédito do cloreto de neodímio (NdCl_3) como material de partida para a obtenção de tais ligas [63,64].

1.3 - Processo de Modificação Intersticial por Fase Gasosa (MIG)

Já é bastante conhecido que os intermetálicos de terras raras e ferro (R-Fe), podem absorver quantidades apreciáveis de hidrogênio e modificarem suas propriedades magnéticas. Porém, é surpreendente que, átomos de nitrogênio e carbono, maiores que os átomos de hidrogênio, possam também ser introduzidos nos sítios intersticiais dos compostos das famílias R_2Fe_{17} e $RFe_{12-x}M_x$ [12,19,65-67]. Mudanças nas suas propriedades magnéticas também são observadas, e, em especial o aumento da temperatura de Curie (T_c).

1.3.1 - Termodinâmica e Cinética das reações gás-sólido

O nitrogênio e o hidrogênio, assim como o oxigênio, são gases diatômicos (A_2) na sua forma padrão, de modo que, a sua dissolução em um metal, pode ser descrita pela seguinte reação:



Nas investigações sobre a absorção de gases diatômicos por metais é comum descrevê-la em quatro etapas [69], ilustradas na figura 1.5, de modo a facilitar sua compreensão, a saber:

- (i) as moléculas do gás são transportadas para a superfície do metal, ao que se segue uma fraca adsorção molecular (temperaturas baixas);
- (ii) as moléculas do gás se dissociam e seus átomos são fortemente adsorvidos;
- (iii) os átomos do gás atravessam a superfície do metal;
- (iv) os átomos do gás difundem-se pela rede do metal.

Ao se considerar o mecanismo de reação, as etapas ii e iii são as determinantes. A adsorção molecular (etapa i) é significativa apenas a baixas temperaturas, onde a permanência de uma molécula adsorvida na superfície do metal é suficientemente longa para haver alguma difusão superficial antes da dissociação da molécula. Já a temperaturas elevadas, a permanência de

uma molécula junto à superfície do metal é determinada pelo tempo de colisão que é extremamente pequeno. Da mesma forma, considera-se a difusão (iv) uma etapa relativamente rápida, de modo que as reações envolvidas na reação global 1.6 são:

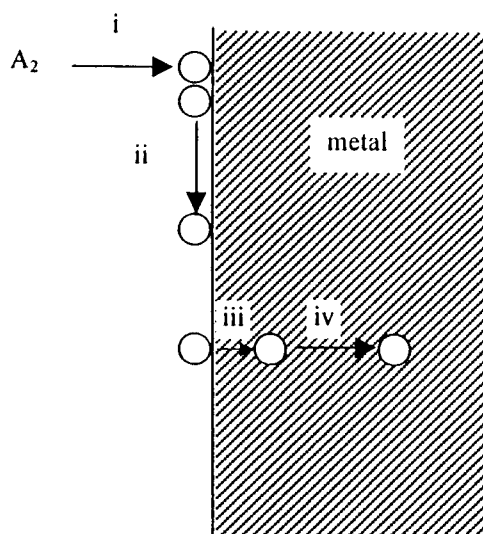


Figura 1.5 - Etapas de absorção das moléculas de um gás diatômico (adaptado de [69]).

A figura 1.6 ilustra de maneira esquemática a reação de um gás diatômico com um metal. Na figura 1.6a está representado um modelo no qual os átomos intersticiais são considerados como um gás de rede. Tal abordagem foi empregada por Skomski e Coey [70] para o caso da nitrogenação de intermetálicos. Nesta aproximação considera-se um volume fechado de gás V , subdividido em células cúbicas, cujo volume V_0 é o cubo do diâmetro atômico do gás. As interações entre os átomos intersticiais A-A do gás no metal são desprezadas e considera-se a energia de reação líquida U_0 por átomo do gás, de acordo com a expressão abaixo:

$$U_0 = U_s (A) - \frac{1}{2} U_g (A_2) \quad (1.9)$$

$U_g (A_2)$ é a energia de ligação por molécula do gás e $U_s (A)$ é a energia de ligação entre o átomo do gás e a rede hospedeira.

Durante a dissolução do gás, as moléculas de A_2 passam por um mínimo de potencial associado à adsorção molecular após o que atingem um estado ativado para a dissociação. Uma vez dissociados, os átomos de A são adsorvidos quimicamente, e atravessam a superfície do sólido, difundindo-se através dele.

A concentração de equilíbrio c_0 do gás no sólido é a fração de ocupação dos sítios intersticiais ($0 \leq c_0 \leq 1$) e pode ser calculada por meio do modelo citado como uma função da pressão e da temperatura. Assim, para um gás diatômico [70]:

$$c_0 = \{1 + \sqrt{(3kT/V_0P)} \exp(U_0/kT)\}^{-1} \quad (1.10)$$

Considerando-se a variação da entropia da reação S_0 conforme a equação abaixo:

$$S_0 = \frac{1}{2} k \ln(V_0P/3kT) \quad (1.11)$$

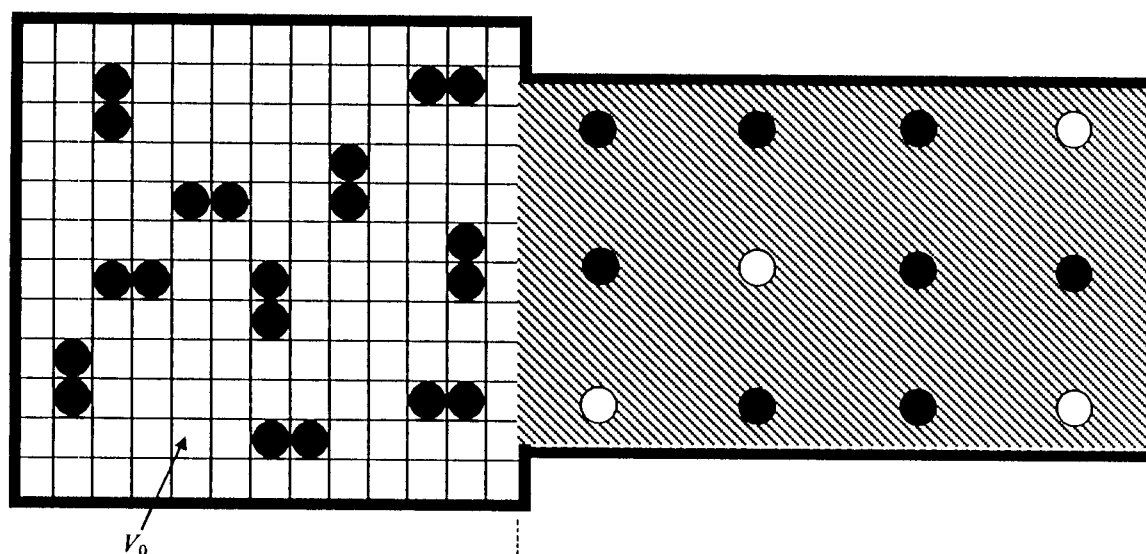
a equação (1.11) pode ser reescrita como:

$$[c_0 / (1 - c_0)] = \exp[-(U_0 - TS_0)/kT] \quad (1.12)$$

onde $(U_0 - TS_0)$ é a diferença de energia livre que determina a concentração de equilíbrio no sólido.

É interessante observar que se forem comparadas as concentrações de equilíbrio de intersticiais resultantes de reações com diferentes fontes de átomos gasosos (gás atômico, gás diatômico e reagente sólido), a concentração de equilíbrio será maior no processo de menor entropia (reagente sólido) assumindo-se U_0 constante.

(a)



(b)

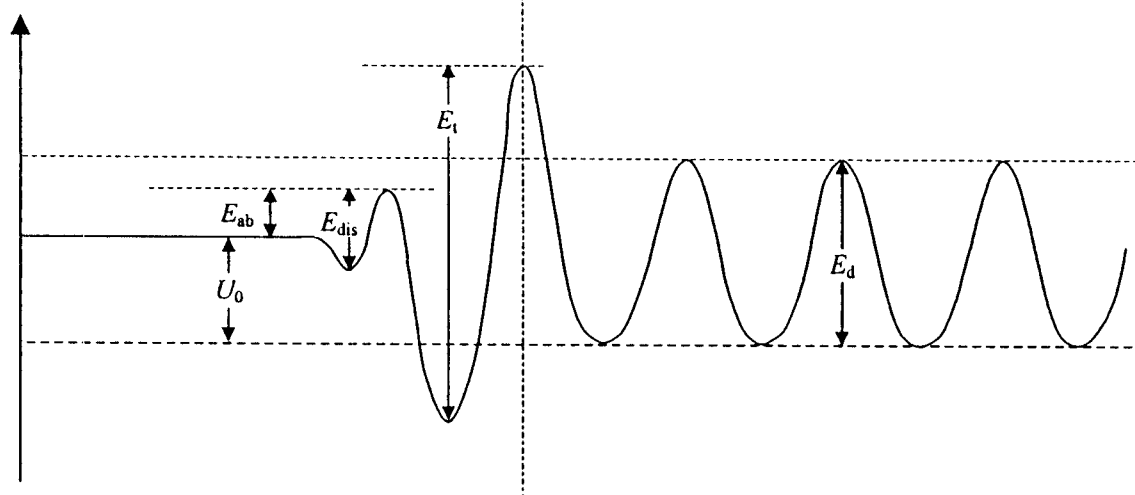
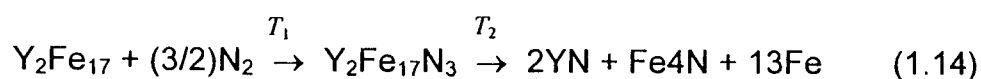
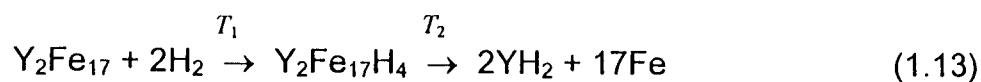


Figura 1.6 - (a) Modelo de gás de rede, mostrando os átomos do gás (●) na fase gasosa (lado esquerdo) e em solução sólida no metal ou composto intermetálico (lado direito). Note-se que alguns interstícios não estão ocupados (○); (b) Diagrama de energia para a absorção do gás diatômico A_2 . U_0 é a energia de reação líquida. E_{ab} , E_{dis} , E_t , e E_d são, respectivamente, as energias de ativação para a absorção, dissociação, transferência através da superfície metálica e difusão no interior do sólido. (adaptado a partir de Fromm e Hörz [69] e de Skomski e Coey [70]).

Se a solução do gás no sólido for um processo endotérmico ($U_0 > 0$), a concentração de equilíbrio será baixa. Como exemplo tem-se a reação do nitrogênio com o Fe- α . O contrário se verifica quando o processo for exotérmico ($U_0 < 0$), como é o caso da nitrogenação de compostos intermetálicos de terras raras [67].

Oportuno se faz, neste ponto, comparar as reações dos gases H_2 e N_2 , com os compostos intermetálicos. Coey et al. [12,19,65,67] e Sun et al. [13] estudaram as características de absorção de tais gases nos intermetálicos R_2Fe_{17} e $SmFe_{11}Ti$ utilizando um analisador termopiézico (ATP). O ATP mede a variação de pressão em função da temperatura. Essa análise térmica consiste no aquecimento de uma pequena quantidade de amostra ($\cong 30$ mg) em um recipiente selado de volume conhecido, onde a pressão é monitorada durante o aquecimento. Emprega-se, geralmente, a taxa de $10^\circ C/min$ à pressão de 1 bar ($\cong 1$ atm). Na figura 1.7 pode-se observar as curvas de ATP para o intermetálico Y_2Fe_{17} aquecido sob atmosferas de H_2 e N_2 . Em ambos os casos, verifica-se que, a T_1 são formados os compostos intersticiais, cuja estrutura é similar ao do intermetálico Y_2Fe_{17} . Porém tais compostos são metaestáveis e decompõem-se em produtos de reação mais estáveis a T_2 . As reações que descrevem o comportamento típico do Y_2Fe_{17} são:



A temperatura de formação dos compostos intersticiais T_1 é determinada pela ativação da superfície do sólido e pela difusão dos átomos intersticiais na rede hospedeira. Já a temperatura de decomposição (ou desproporcionamento) T_2 depende da difusão dos átomos do metal [67]. No processo de hidrogenação dos compostos R_2Fe_{17} e $SmFe_{11}Ti$, os estágios de formação (T_1) e de decomposição (T_2) são bem definidos. O mesmo não ocorre no caso da nitrogenação. Há uma transição gradual entre os dois estágios de modo que as reações ocorrem quase que simultaneamente. A explicação para tal diferença de comportamento recai na difusão, lembrando-se que ambos os gases reagem exotermicamente com os compostos citados.

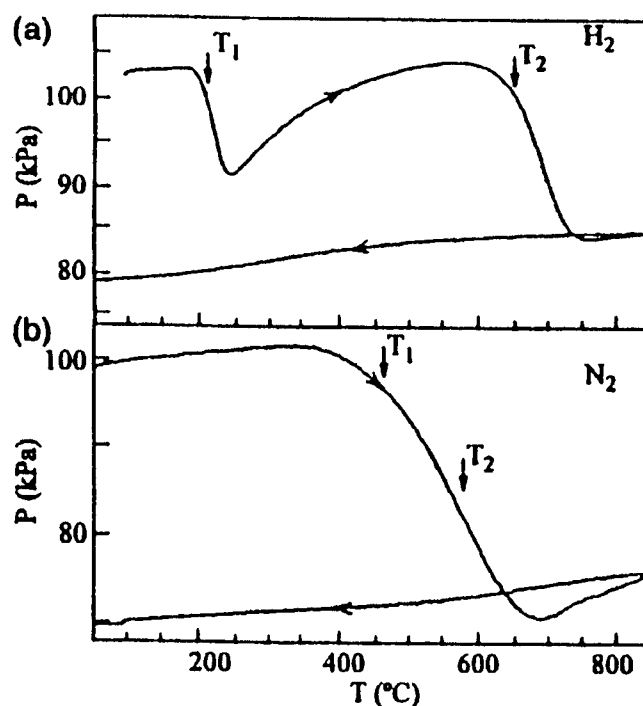


Figura 1.7 - Análise termopiezica das reações de: (a) hidrogenação e (b) nitrogenação, do intermetálico $Y_2 Fe_{17}$ [67].

Considerando-se que a difusão possa ser descrita por uma lei Arrhenius de acordo com a equação (1.15),

$$D = D_0 \exp(-E_d / kT) \quad (1.15)$$

são apresentados na tabela 1.8 os valores do parâmetro de difusão D_0 , da energia de ativação para a difusão E_d em compostos intermetálicos, juntamente com as distâncias de difusão ($2\sqrt{Dt}$), a várias temperaturas, que estão representadas graficamente na figura 1.8 [67].

Tabela 1.8 - Constantes típicas de difusão e distâncias de difusão após 1 hora.

	D_0 (mm ² /s)	E_d (kJ/mol)	$2\sqrt{Dt}$			
			200 °C	400 °C	600 °C	800 °C
H	1,0	45	0,4 mm	2,1 mm	5,4 mm	9,6 mm
N	1,0	130	8,0 nm	1,1 μm	15 μm	82 μm
Fe	1,0	250	---	---	40 nm	98 nm

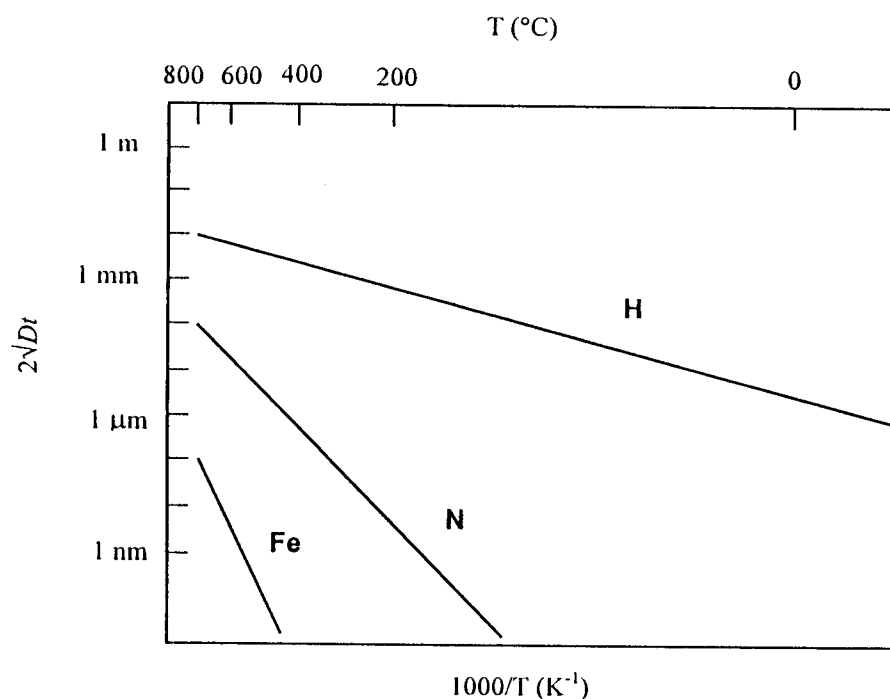


Figura 1.8 - Variação das distâncias de difusão de H, N, e Fe em função da temperatura a partir dos dados da Tabela 1.8.

As diferenças quantitativas entre o H e o N são muito claras. A 400 $^{\circ}\text{C}$, a distância de difusão do hidrogênio é três ordens de magnitude maior do que a do nitrogênio e esta última é seis ordens de magnitude maior do que a do ferro. A incorporação do gás pelo sólido será mais eficiente (homogênea) a uma temperatura à qual a distância de difusão for da ordem do tamanho de grão da amostra, uma vez que a difusão em contorno de grão é muito mais rápida do que a difusão em volume. Para um tamanho de grão da ordem de 1 μm , tal temperatura é da ordem de - 40 $^{\circ}\text{C}$ para o hidrogênio e cerca de 400 $^{\circ}\text{C}$ para o nitrogênio. Abaixo de 300 $^{\circ}\text{C}$ praticamente não existe difusão do nitrogênio e, nesta temperatura, a nitrogenação só seria viável em amostras nanocristalinas^[69]. O desproporcionamento começa quando a distância de difusão do ferro for maior do que o espaçamento interatômico, o que ocorre após 1 h a 470 $^{\circ}\text{C}$ ou 1 min a 525 $^{\circ}\text{C}$. Portanto, para a introdução do nitrogênio há um pequeno intervalo de temperatura (400 a 450 $^{\circ}\text{C}$), em sólidos microcristalinos, nos quais é possível fazê-la sem que ocorra a dissociação. O desproporcionamento também ocorre no caso do hidrogênio, porém o intervalo de temperatura é maior, uma vez que a barreira superficial é suplantada a partir

de 150 °C, a pressão ambiente. Assim, cuidados rigorosos devem ser tomados no que tange à temperatura e ao tempo de nitrogação e à granulometria dos pós empregados (as amostras são pulverizadas para facilitar a reação com o gás em razão do aumento da área de superfície), para se evitar a decomposição do intermetálico durante o processo de incorporação do gás. Observa-se também que os processos MIG por hidrogênio e nitrogênio são irreversíveis, pois aquecimentos além da temperatura de formação do composto modificado provocam a sua decomposição em $\text{Fe-}\alpha$, RN_y , RH_y e FeN_y , conforme verificado nas equações (1.13) e (1.14).

A figura 1.9 mostra parte da tabela periódica onde se evidencia o raio covalente de possíveis átomos intersticiais, conjuntamente, com sua eletronegatividade. Dentre os apresentados, os melhores candidatos são H, B, C e N. O oxigênio (O) e o flúor (F) são muito eletronegativos e os demais elementos apresentam raio atômico grande.

0,30 H 2,1	0,88 B 2,0	0,77 C 2,5	0,70 N 3,0	0,66 O 3,5	0,64 F 4,0
	1,25 Al 2,0	1,17 Si 1,8	1,10 P 2,1	1,04 S 2,5	0,99 Cl 3,0

raio covalente (Å)

Eletronegatividade

Figura 1.9 - Átomos que podem ser introduzidos intersticialmente nos compostos das famílias R_2Fe_{17} e $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ [67].

Pode-se prever se um elemento pode ou não ocupar a posição intersticial de um metal. Segundo Hägg [72], para um elemento ocupar a posição intersticial numa solução sólida, com uma matriz metálica de estrutura cristalina simples, a relação entre o raio do átomo intersticial (R_x) e o raio do átomo do metal (R_m) deve ser menor ou igual a 0,59 (R_x/R_m). A tabela 1.9 mostra o tamanho dos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos dos metais de terras raras e de transição. Os sítios octaédricos e tetraédricos dos metais de terras raras apresentam um tamanho de aproximadamente 0,75 Å e 0,41 Å, respectivamente. Os átomos de H, C, N e B apresentam raios atômicos menores ou iguais 1 Å. Desta forma, estes elementos podem fisicamente existir intersticialmente nestes metais, formando fases ou compostos intersticiais.

Tabela 1.9 - Tamanho dos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos dos metais de terras raras e de transição [66].

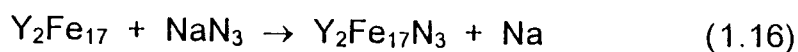
Estrutura Cristalina/ Elementos	Raio Atômico	Sítio Intersticial	Sítio Intersticial
	R_m (Å)	Octaédrico (Å)	Tetraédrico (Å)
CFC, HC		$0,414R_m$	$0,225R_m$
Ce, Pr, Nd, Sm	1,82	0,75	0,41
Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm	1,79	0,74	0,40
Fe, Co, Ni	1,26	0,52	0,28
CCC		$0,155R_m$	$0,291R_m$
Er	1,99	0,31	0,58
V, Cr	1,34	0,21	0,39

1.4 - Processo de Nitrogenação via Reação Química com Azoteto de Sódio (NRQ)

Comumente, os intermetálicos 2:17 e 1:12 são modificados por intersticiais via reação gás-sólido com nitrogênio ou amônia, à pressão atmosférica. Febri et al. [73] desenvolveram um método alternativo para nitrogenação desses intermetálicos, mais especificamente para os compostos da família R_2Fe_{17} . Esse processo é conhecido como nitrogenação via reação química (NRQ), com azoteto de sódio (NaN_3), e, visa contornar algumas dificuldades encontradas no processo convencional. Dentre elas, pode-se citar o fenômeno da desproporção da liga-mãe em RN_y e $Fe-\alpha$, uma vez que o composto nitrogenado é termicamente metaestável.

O processo NRQ consiste na mistura mecânica do pó da liga a ser nitrogenada com o NaN_3 , hiper-estequiométrico, a fim de permitir uma máxima absorção de nitrogênio conforme pode-se observar na equação 1.16. O azoteto de sódio (NaN_3), que é termicamente instável, libera grandes quantidades de nitrogênio, sem oxigênio, quando aquecido. O NaN_3 se decompõe em Na e N_2 a $90^\circ C$, e o sódio líquido reage com a superfície das partículas, despassivando-as. Desta forma, facilita-se a entrada de nitrogênio.

A retirada do sódio da amostra reagida é feita por sucessivas lavagens em água e, em seguida, a amostra é secada a vácuo. Segundo Febri, nenhum dano superficial na liga nitrogenada foi observado. Adicionalmente, nenhuma reação de hidrólise foi notada, uma vez a terra rara não oxidou e nem ocorreu a precipitação de $Fe-\alpha$.



Febri et al. [73] mostraram que, no processo NRQ, a absorção de nitrogênio ocorre a temperaturas mais baixas que no processo convencional de reação gás-sólido. Assim, evita-se a decomposição da liga em RN_y e $Fe-\alpha$. Entretanto, o emprego de baixas temperaturas acarreta num maior tempo de reação. Por isso, o tamanho de partícula torna-se um parâmetro fundamental para que a difusão do nitrogênio na liga ocorra em tempos não muito longos.

1.5 - Objetivo Proposto

Os objetivos propostos para o presente trabalho subdividem-se em duas grandes áreas de estudo. Primeiramente, investiga-se o processo de redução-difusão calciotérmica (RDC) para a obtenção das ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, com ênfase na determinação da influência das variáveis de processo nas características finais do produto reagido. Na segunda etapa, procede-se ao estudo da nitrogenação das melhores ligas-mães como preparadas e moídas. Para isto, dois métodos de nitrogenação foram empregados, a saber: i. via reação gás-sólido com N_2 e, ii. via reação química (NRQ) com azoteto de sódio (NaN_3). O trabalho como um todo abrange as seguintes etapas:

- a) otimização das variáveis de processo para a obtenção de ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, por redução-difusão calciotérmica (RDC), partindo-se dos pós de NdCl_3 , Fe, Ti ou Mo, com características adequadas para a posterior nitrogenação;
- b) efeito do tempo de moagem sobre a distribuição granulométrica das partículas das ligas-mães e seu teor de oxigênio, visando uma melhora da cinética de reação para a difusão do nitrogênio;
- c) estudo de nitrogenação via reação gás-sólido (N_2) e via reação química com NaN_3 das ligas-mães como preparadas (sem moagem);
- d) efeito da redução do tamanho de partícula das ligas-mães no processo de nitrogenação via reação química com NaN_3 .

Convém salientar que, a nitrogenação via reação gás-sólido com N_2 e via reação química com azoteto de sódio (NaN_3) das ligas 1:12, obtidas por RDC, constitui outro aspecto original deste trabalho (itens c e d) [74].

II. TRABALHO EXPERIMENTAL

II.1 - Matéria-Prima

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram os pós de cloreto de neodímio (NdCl_3), ferro metálico (Fe), titânio metálico (Ti), molibdênio metálico (Mo) e azoteto de sódio (NaN_3), todos de alto grau de pureza ($\geq 99,5\%$). Os pós de NdCl_3 , Ti, Mo e NaN_3 , foram fornecidos pela firma "Aldrich Chemical Company". O pó de ferro (Fe) e o cálcio metálico foram fornecidos pela firma "Alpha Products". O cálcio metálico, na forma de grânulos, apresenta tamanho médio de 6 # (mesh) e grau de pureza de 99%.

Inicialmente, os pós, como recebidos, foram caracterizados, quimicamente, quanto ao teor de impurezas (fluorescência de raios X) e, fisicamente, quanto a fases presentes (difração de raios X), morfologia (microscopia eletrônica de varredura) e distribuição granulométrica (método Laser). Os teores das principais impurezas das matérias-primas encontram-se discriminados na tabela 2.1. O pó de NdCl_3 apresenta teor de H_2O menor do que 100 ppm, conforme consta no certificado de análise do material.

As análises, por difratometria de raios X, das matérias-primas empregadas revelaram que, todas apresentam-se como os seus respectivos padrões, conforme a base de dados do JCPDS ("Joint Committee for Powder Diffraction Standards", de 1995).

A distribuição do tamanho e o tamanho médio das partículas dos pós de Fe, Ti, Mo, NaN_3 foram determinados por espalhamento de raios laser. Na tabela 2.2 estão indicados os tamanhos médios de partícula.

Tabela 2.1 - Teor de impurezas das matérias-primas utilizadas neste trabalho (ppm).

Elemento	NdCl ₃	Fe (- 200#)	Ti	Mo	NaN ₃	Ca
Fe	99	–	450	33	58	–
Si	160	410	320	31	48	< 80
Cu	6	45	-	7	9	100
Ca	9	80	66	4	19	–
W	< 1	–	-	380	9	–
Mg	27,1	-	36	1	10	4000
Mn	140	460	-	0,3	5	1000
Al	8	73	39	18	27	2500
Ni	21	31	38	17	36	< 60
Cr	-	60	120	31	16	< 60
La	420	-	-	-	-	-
Y	16	-	-	-	-	-

Tabela 2.2 - Tamanho médio de partícula dos pós de Fe, Ti, Mo e NaN₃.

Pó	Tamanho Médio de Partícula (μm)
Fe (-200#)	60
Ti	32
Mo	32
NdCl ₃	5,5
NaN ₃	310

A forma das partículas dos pós foi observada no microscópio eletrônico de varredura (MEV), conforme pode ser observado na figura 2.1.

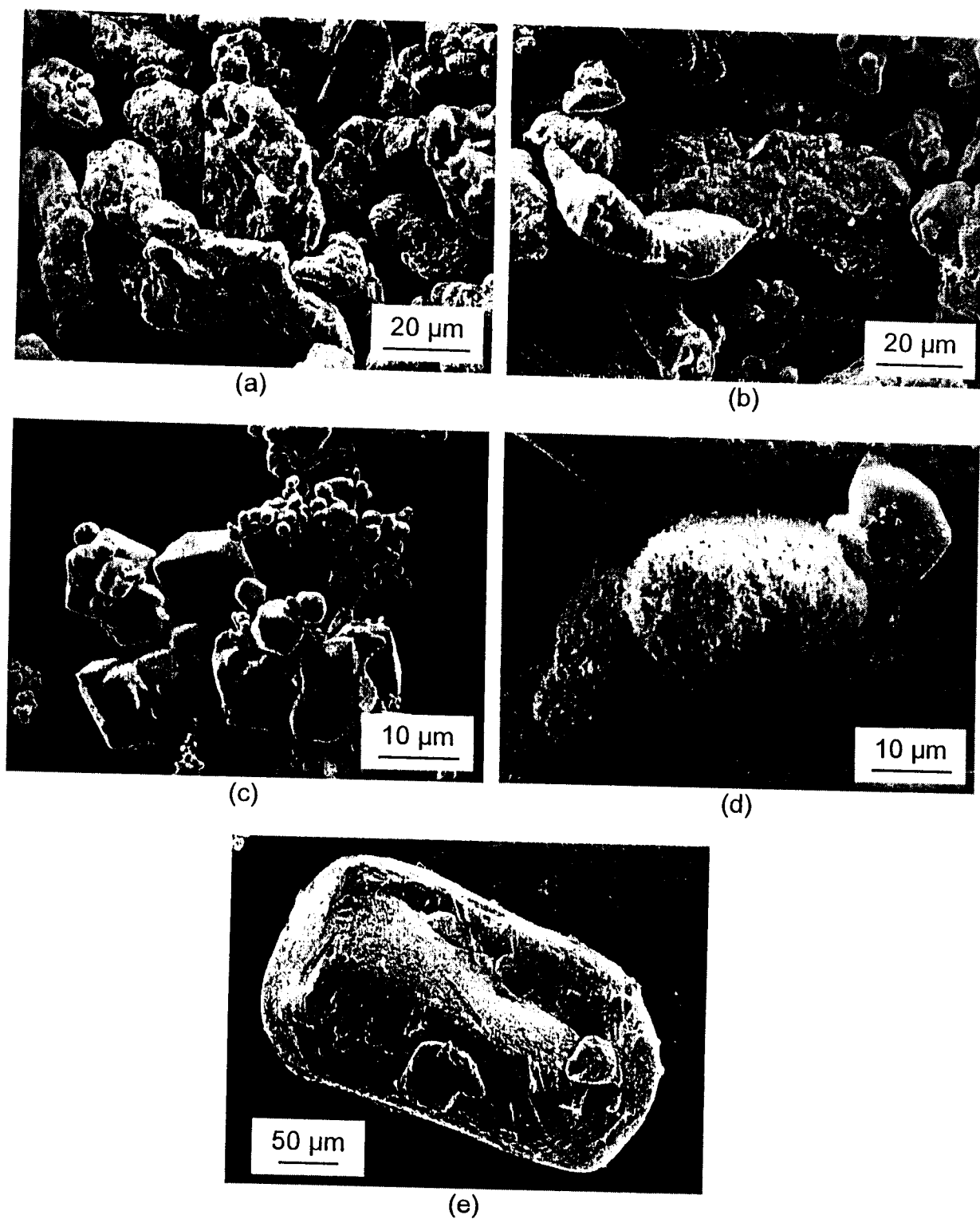
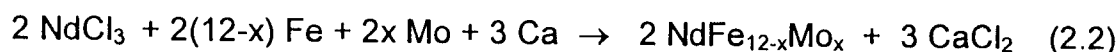
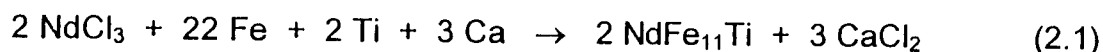


Figura 2.1 - Aspecto morfológico das partículas dos pós (MEV): (a) Ferro; (b) Titânio; (c) Molibdênio; (d) NdCl_3 e (e) NaN_3 .

II.2 - Método Proposto para Obtenção das Ligas NdFe₁₁Ti e NdFe_{12-x}Mo_x

As etapas envolvidas na preparação das ligas NdFe₁₁Ti e NdFe_{12-x}Mo_x (x = 1,25; 1,5 e 2) por redução-difusão calciotérmica (RDC) encontram-se descritas no fluxograma da figura 2.2. As equações que descrevem o processo desenvolvido para a obtenção dessas ligas são:



No que tange as ligas 1:12 com molibdênio preparadas por RDC com diferentes composições, basta substituir o valor de "x" por 1,25; 1,5 e 2, para se obter as ligas NdFe_{10,75}Mo_{1,25}, NdFe_{10,5}Mo_{1,5} e NdFe₁₀Mo₂, respectivamente. Procurou-se trabalhar com ligas com teores maiores de ferro, pois estas apresentam melhores propriedades magnéticas, uma vez que as interações entre os átomos de Fe comandam a temperatura de Curie.

As concentrações em peso de cada reagente, calculadas previamente segundo a equação 2.1 para a liga NdFe₁₁Ti, foram 25,59% de NdCl₃, 63,31% de Fe, 4,93% de Ti e de 6,17% Ca. Empregou-se um excesso de 20% de NdCl₃ e 50% de Ca, em relação à massa requerida estequiometricamente.

Para a liga NdFe_{12-x}Mo_x (x = 1,25; 1,5 e 2), as concentrações em peso de cada reagente, calculadas previamente segundo a equação 2.2 foram: i. 23,47% para o NdCl₃; ii. 56,76, 55,44 e 52,78%, respectivamente, para o Fe; iii. 1,13, 1,36 e 1,81%, respectivamente, para o Mo e iv. 5,7% para o Ca. A concentração de NdCl₃ foi variada de 20 a 60% em excesso, com relação à massa requerida estequiometricamente. Utilizou-se também um excesso de 50% de Ca para produção de todas as ligas NdFe_{12-x}Mo_x.

O cálcio empregado, por apresentar uma granulometria excessivamente grosseira, foi cominuído, visando um melhor rendimento da reação de RDC.

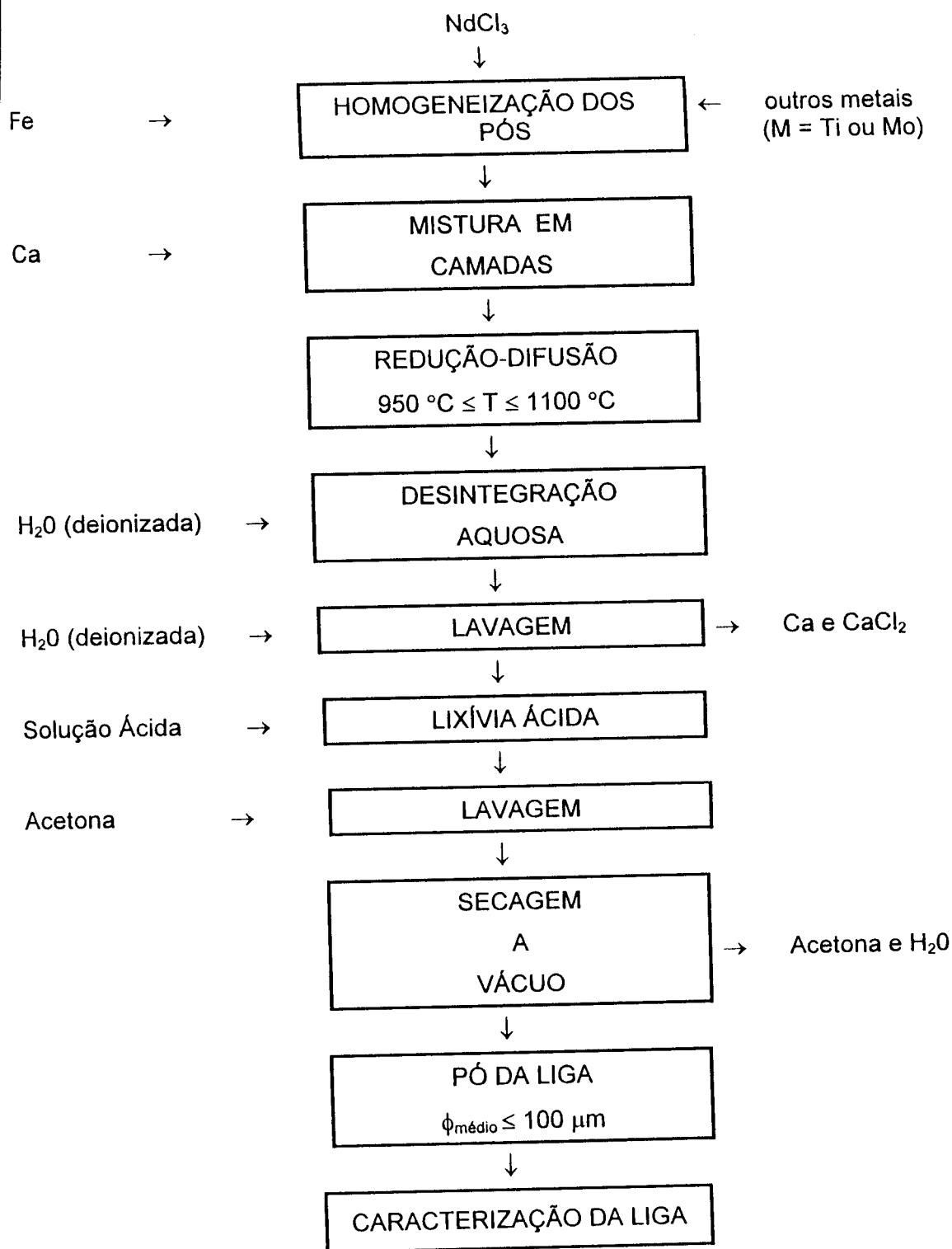


Figura 2.2 - Fluxograma do processo de obtenção de ligas 1:12 por RDC.

Os pós, utilizados para a preparação das ligas 1:12 com titânio e molibdênio, foram homogeneizados num misturador mecânico Turbula® (movimento duplo vorticoso alternado), girando a 35 rpm durante uma hora. A massa homogeneizada foi introduzida num cadinho de aço inoxidável, em camadas alternadas com cálcio metálico.

Utilizou-se, como retorta, um tubo de aço inoxidável selado em uma das suas extremidades, na qual era inserido o cadinho. O aquecimento ocorreu em um forno resistivo tubular para a realização da etapa de RDC. Procurou-se trabalhar na zona quente do forno visando minimizar os gradientes de temperatura. O conjunto (conexões, retorta, sistema de vácuo e de gás), era dotado de dispositivos que permitiam o controle adequado de sua atmosfera, seja operando sob vácuo ou sob atmosfera controlada. O forno resistivo tubular era móvel ficando sobre um carrinho que movimentava-se sobre trilhos. Assim, as amostras reagidas puderam ser resfriadas mais rapidamente até à temperatura ambiente.

Numa primeira etapa, o aquecimento foi realizado lentamente até 400 °C sob vácuo, para permitir a eliminação das impurezas voláteis. Em seqüência, foram feitas três lavagens com argônio U. Numa segunda etapa, injetou-se argônio ultrapuro ($P = 1 \text{ atm}$), e a temperatura foi elevada até a faixa compreendida entre 950 °C e 1100 °C, com o tempo variando de 3 a 5 horas, quando se processava a redução-difusão. O controle de temperatura foi realizado pelo termopar do forno, e, por um termopar adicional, posicionado no interior da retorta, junto ao cadinho, possibilitando, assim, uma monitoração mais realista da temperatura.

Uma vez concluída a etapa de redução-difusão, retirava-se o forno e a retorta era resfriada rapidamente ao ar. Atingia-se a temperatura ambiente em aproximadamente 20 minutos. Após o resfriamento rápido, o cadinho era imerso no ultra-som, para que o produto reagido (metal + escória), pudesse ser retirado mais facilmente.

O produto reagido, de coloração esverdeada, era então imerso em água deionizada (desintegração aquosa e lavagem), para a remoção do cloreto de cálcio e do excesso de cálcio metálico, não reagido. Foram feitas sucessivas lavagens até que o pH da solução ficasse neutro.

Em seguida, submeteu-se o pó a uma lixívia ácida contendo; 0,9% de ácido acético, 0,1% de ácido clorídrico e 99% de água deionizada, visando-se, não só, a remoção dos óxidos formados na superfície das partículas do pó, durante a etapa de lavagem, como também, a eliminação do cálcio residual. A solução ácida foi então eliminada por uma segunda lavagem em acetona grau P.A., após o que, o pó foi seco a vácuo.

Foram realizadas várias corridas para a obtenção de ligas 1:12 com titânio e com molibdênio por RDC, cujas condições, referentes aos experimentos mais relevantes, são discriminadas nas tabelas 2.3 e 2.4. Os parâmetros em estudo encontram-se em negrito nestas tabelas.

Tabela 2.3 - Discriminação das ligas NdFe₁₁Ti obtidas por RDC com diferentes condições de processamento.

EXPERIMENTO	T _{RDC} (°C)	t _{RDC} (h)	NdCl ₃ (% peso)	Ca (% peso)	Composição	Taxa de Aquecimento (°C/min)
RDCTi1	950	3,0	20	50	NdFe ₁₁ Ti	10
RDCTi2	1000	3,0	20	50	NdFe ₁₁ Ti	10
RDCTi3	1100	3,0	20	50	NdFe ₁₁ Ti	10
RDCTi4	950	4,0	20	50	NdFe ₁₁ Ti	10
RDCTi5	950	5,0	20	50	NdFe ₁₁ Ti	10
RDCTi6	950	5,0	40	50	NdFe ₁₁ Ti	10
RDCTi7	650	4,0	20	50	NdFe ₁₁ Ti	10
RDCTi8	950	—	20	50	NdFe ₁₁ Ti	40
RDCTi9	950	—	20	50	NdFe ₁₁ Ti	> 40
RDCTi10	950	5,0	20	50	NdFe ₁₁ Ti	> 40

Igualmente, procurou-se estudar as condições de moagem das ligas 1:12 com titânio e com molibdênio obtidas por RDC na forma particulada, visando a sua adequação ao processo de modificação intersticial por fase gasosa, ou seja, a nitrogação. Para isto, utilizou-se um moinho planetário de alta energia com potes e bolas de aço-cromo. Trabalhou-se com a velocidade de 1000 rpm por tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. Utilizou-se também acetona (moagem em meio líquido), para se evitar a oxidação das partículas

metálicas durante a moagem. A proporção de massa empregada, para a moagem, e a massa de bolas foi de 1 : 2, respectivamente.

Tabela 2.4 - Discriminação das ligas $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ obtidas por RDC com diferentes condições de processamento.

EXPERIMENTO	T_{RDC} (°C)	t_{RDC} (h)	NdCl_3 (% peso)	Ca (% peso)	Composição ($1,25 \leq x \leq 2$)	Taxa de Aquecimento (°C/min)
RDCMo1	950	30	20	50	$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	10
RDCMo2	1000	3,0	20	50	$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	10
RDCMo3	1100	3,0	20	50	$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	10
RDCMo4	950	4,0	20	50	$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	10
RDCMo5	950	4,5	20	50	$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	10
RDCMo6	950	5,0	20	50	$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	10
RDCMo7	950	5,0	40	50	$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	> 40
RDCMo8	950	5,0	60	50	$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	> 40
RDCMo9	950	5,0	40	50	$\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$	> 40
RDCMo10	950	5,0	40	50	$\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$	> 40

II.3 - Processo de Nitrogenação das Ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$

O processo de nitrogenação dos compostos intermetálicos da família $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ é conhecido como processo de modificação intersticial por fase gasosa (MIG), conforme discutido na seção I.3. As ligas submetidas à nitrogenação foram as obtidas nos experimentos RDCTi10, RDCMo9 e RDCMo10, cujas composições são $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, respectivamente. Empregou-se nesse trabalho dois processos de nitrogenação, a saber, a nitrogenação via gás-sólido com N_2 e a via reação química com azoteto de sódio (NaN_3).

II.3.1 - Processo de Nitrogenação via reação gás-sólido (N_2)

A nitrogenação dos pós $NdFe_{12-x}M_x$ pode ser realizada sob atmosfera estática ou em fluxo. Nesse trabalho utilizou-se o processo de nitrogenação sob atmosfera estática de N_2 ultra-puro, à pressão de 1 atm ($9,869 \times 10^{-6}$ Pa). As temperaturas de trabalho empregadas foram de 300 e 450 °C, por tempos de 1 a 20 horas de reação. Os pós das ligas $NdFe_{11}Ti$, $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$ e $NdFe_{10,75}Mo_{1,25}$ foram nitrogenados sem a prévia moagem.

No processo MIG com gás de N_2 , os pós das ligas $NdFe_{11}Ti$, $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$ e $NdFe_{10,75}Mo_{1,25}$ foram envoltos em folha de tântalo para minimizar a oxidação durante a reação. Primeiramente, fez-se vácuo até atingir 10^{-4} mbar e, depois, injetou-se nitrogênio até atingir à pressão atmosférica. Em seguida, inseriu-se a retorta contendo a amostra a ser nitrogenada no forno resistivo, já na temperatura de trabalho. O controle da temperatura de nitrogenação foi feito por um termopar adicional inserido no interior da retorta, junto à amostra tratada.

As etapas envolvidas na nitrogenação das ligas $NdFe_{11}Ti$, $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$ e $NdFe_{10,75}Mo_{1,25}$ obtidas por RDC encontram-se descritas no fluxograma da figura 2.3.

Foram realizadas várias corridas para a nitrogenação via gás-sólido das ligas $NdFe_{11}Ti$, $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$ e $NdFe_{10,75}Mo_{1,25}$, cujas condições, referentes aos experimentos mais relevantes, são discriminadas nas tabelas 2.5 e 2.6. Os parâmetros investigados encontram-se em negrito nestas tabelas.

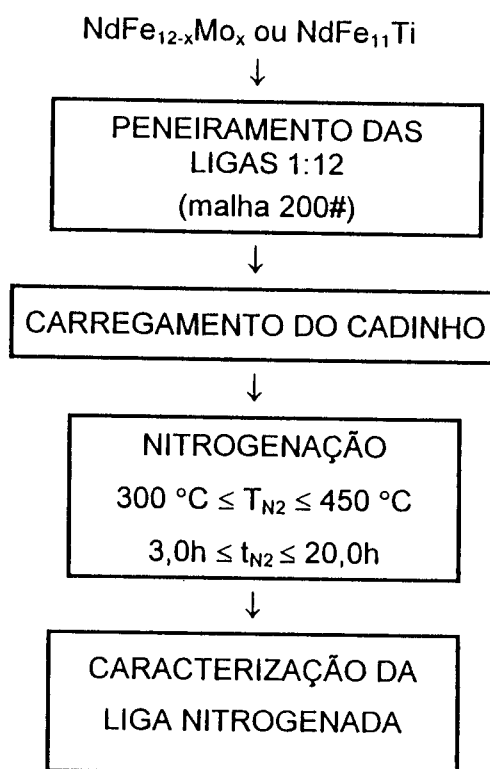


Figura 2.3 - Fluxograma da etapa de nitrogenação das ligas 1:12 com molibdênio e com titânio obtidas por RDC, via reação gás-sólido.

Tabela 2.5 - Condições experimentais para nitrogenação da liga NdFe₁₁Ti via reação gás-sólido com N₂, sem moagem.

EXPERIMENTO	T _{N2} (°C)	t _{N2} (h)	P _{N2} (atm)
Ti10N1	450	2,0	1,0
Ti10N2	400	2,0	1,0
Ti10N3	400	3,0	1,0
Ti10N4	400	4,0	1,0

Tabela 2.6 - Condições experimentais para a nitrogação das ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ (Mo9) e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (Mo10) via reação gás-sólido com N_2 , sem moagem.

EXPERIMENTO	T_{N_2} (°C)	t_{N_2} (h)	P_{N_2} (atm)
Mo9N1	350	1,0	1,0
Mo9N2	350	2,0	1,0
Mo9N3	350	3,0	1,0
Mo9N4	350	6,0	1,0
Mo9N5	350	20,0	1,0
Mo10N1	350	3,0	1,0
Mo10N2	350	6,0	1,0
Mo10N3	350	12,0	1,0

II.3.2 - Processo de Nitrogação via reação química com NaN_3 (NRQ)

O processo de nitrogação via reação química (NRQ) apresenta algumas vantagens sobre o processo convencional de nitrogação via gás. Dentre elas, pode-se citar a limpeza da superfície das partículas dos pós metálicos pelo sódio líquido, uma vez que o NaN_3 se funde a 90 °C e, como consequência, tem-se a entrada facilitada de nitrogênio nestes compostos 1:12.

A equação 2.3 mostra a reação do processo NRQ para as ligas $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo com $1 \leq x \leq 2$), obtidas por RDC.



As etapas envolvidas no processo NRQ com NaN_3 das ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ encontram-se descritas no fluxograma da figura 2.4.

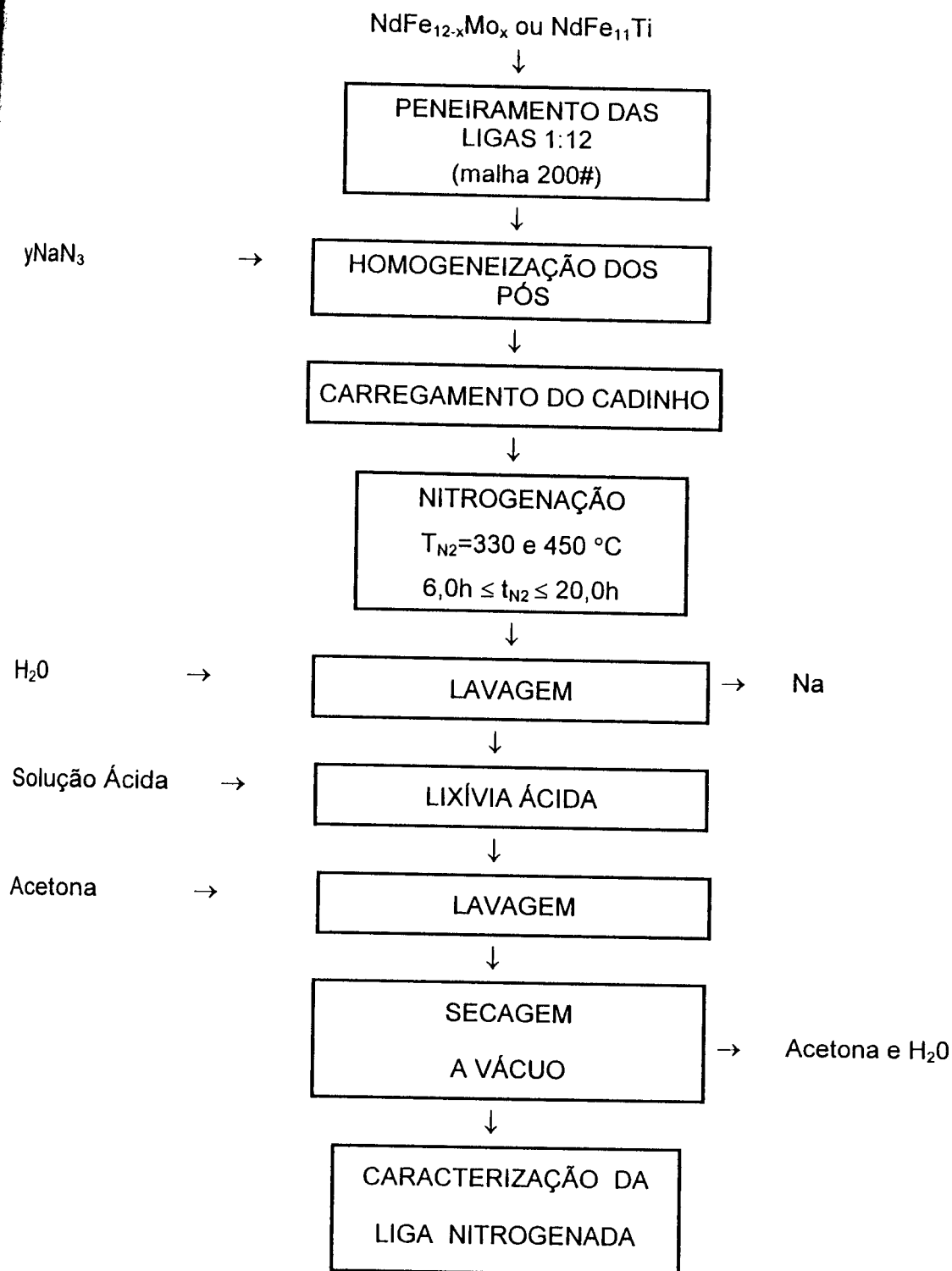


Figura 2.4 - Fluxograma da etapa de nitrogação das ligas 1:12 com molibdênio e com titânio obtidas por RDC, via reação química (NRQ).

Os pós das ligas 1:12 com titânio e com molibdênio e o NaN_3 foram homogeneizados num misturador mecânico. Os percentuais molares de NaN_3 empregados foram: 1/2, 1/3 e 1. A massa homogeneizada, de cada amostra, foi envolta em folha de tântalo para evitar a oxidação. Em seguida, as amostras foram seladas em tubos de quartzo, com pressão relativa ligeiramente negativa de argônio U, para resistirem ao aumento de pressão durante o processo de NRQ.

As amostras seladas foram inseridas em uma retorta de aço inoxidável. Primeiramente, fez-se vácuo até atingir 10^{-4} mbar e depois injetou-se nitrogênio até atingir à pressão atmosférica. Em seguida, inseriu-se a retorta, contendo a amostra selada no forno, já à temperatura de trabalho, para tratamentos a 330 e 450 °C por tempos de 6 a 20 horas. Utilizou-se atmosfera positiva de N_2 no interior da retorta para minimizar a diferença de pressão interna e externa do tubo de quartzo durante a NRQ. O controle da temperatura de reação foi feito por um termopar adicional inserido no interior da retorta, junto ao tubo de quartzo selado. Após o tratamento térmico, as amostras foram resfriadas rapidamente à temperatura ambiente, retirando-se a retorta do forno.

O sódio residual (Na), foi removido das amostras tratadas por sucessivas lavagens em água deionizada. Em seguida, essas amostra foram submetidas à etapa de lixívia ácida, para a remoção dos óxidos formados na superfície das partículas metálicas, durante a etapa de lavagem e lavadas em acetona de grau P.A. . As amostras foram secas a vácuo, para a retirada de água e acetona.

Algumas amostras das ligas de $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo , com $1 \leq x \leq 2$), foram submetidas a etapa de moagem, antes do processo de NRQ. Desta forma, procurou-se estudar a influência do tamanho de partícula no processo NRQ. Nas amostras moídas não houve a necessidade da etapa de peneiramento. Procurou-se utilizar pós com tamanho médio de partícula inferior a 45 μm .

Os experimentos mais relevantes para a nitrogenação via reação química com NaN_3 das ligas 1:12 com titânio e com molibdênio, não moídas, são discriminados nas tabelas 2.7 e 2.8. A liga com a composição $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ será codificada como 1,5Mo e a liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ como 1,25Mo. Os parâmetros investigados encontram-se em negrito.

Tabela 2.7 - Condições experimentais para nitrogação da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, como preparada, via reação química com NaN_3 .

EXPERIMENTO	$T_{\text{REAÇÃO}}$ (°C)	$t_{\text{REAÇÃO}}$ (h)	NaN_3 (% molar)
Ti064	450	6,0	1,0
Ti124	450	12,0	1,0
Ti204	450	20,0	1,0
Ti063	330	6,0	1,0
Ti123	330	12,0	1,0
Ti203	330	20,0	1,0

Tabela 2.8 - Condições experimentais para a nitrogação das ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, como preparadas, via reação química com NaN_3 .

EXPERIMENTO	$T_{\text{REAÇÃO}}$ (°C)	$t_{\text{REAÇÃO}}$ (h)	NaN_3 (% molar)
1,5Mo064	450	6,0	1,0
1,5Mo124	450	12,0	1,0
1,5Mo204	450	20,0	1,0
1,5Mo063	330	6,0	1,0
1,5Mo123	330	12,0	1,0
1,5Mo203	330	20,0	1,0
1,25Mo064	450	6,0	1,0
1,25Mo124	450	12,0	1,0
1,25Mo204	450	20,0	1,0
1,25Mo063	330	6,0	1,0
1,25Mo123	330	12,0	1,0
1,25Mo203	330	20,0	1,0

Os experimentos mais relevantes para a nitrogação via reação química com NaN_3 das ligas moldadas com as composições $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, são discriminadas nas tabelas 2.9 e 2.10. Os parâmetros em estudo encontram-se em negrito.

Tabela 2.9 - Condições experimentais nitrogenação da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, moída, via reação química com NaN_3 .

EXPERIMENTO	$t_{\text{(moagem)}}$ (h)	$T_{\text{REAÇÃO}}$ (°C)	$t_{\text{REAÇÃO}}$ (h)	NaN_3 (% molar)
Ti064m	1,0	450	6,0	1,0
Ti124m	1,0	450	12,0	1,0
Ti204m	1,0	450	20,0	1,0
Ti063m	1,0	330	6,0	1,0
Ti123m	1,0	330	12,0	1,0
Ti203m	1,0	330	20,0	1,0

Tabela 2.10 - Condições experimentais de nitrogenação das ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, moídas, via reação química com NaN_3 .

EXPERIMENTO	$t_{\text{(moagem)}}$ (h)	$T_{\text{REAÇÃO}}$ (°C)	$t_{\text{REAÇÃO}}$ (h)	NaN_3 (% molar)
1,5Mo064m	1,0	450	6,0	1,0
1,5Mo124m	1,0	450	12,0	1,0
1,5Mo204m	1,0	450	20,0	1,0
1,5Mo063m	1,0	330	6,0	1,0
1,5Mo123m	1,0	330	12,0	1,0
1,5Mo203m	1,0	330	20,0	1,0
1,25Mo064m	1,0	450	6,0	1,0
1,25Mo124m	1,0	450	12,0	1,0
1,25Mo204m	1,0	450	20,0	1,0
1,25Mo063m	1,0	330	6,0	1,0
1,25Mo123m	1,0	330	12,0	1,0
1,25Mo203m	1,0	330	20,0	1,0

II.4 - Métodos de Caracterização

II.4.1 - Difratometria de Raios X

Utilizou-se a difratometria de raios X para a identificação das fases presentes nas ligas $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo , com $1 \leq x \leq 2$), obtidas por RDC e nas amostras nitrogenadas.

Além disso, utilizou-se o programa computacional desenvolvido por Campos [75], que aplica o método de Cohen [76], para o cálculo dos parâmetros de rede "a" e "c" em sistemas hexagonais, tetragonais e cúbicos. As ligas da família $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$, quando nitrogenadas, apresentam dilatação volumétrica. Assim, é de fundamental importância o cálculo desses parâmetros para a comprovação da entrada de nitrogênio nas ligas estudadas.

O método de Cohen baseia-se fundamentalmente no método de extrapolação, pelos mínimos quadrados, da série de parâmetros de rede obtida de cada pico, para o ponto onde $2\theta = 180^\circ$, desde que se conheça a forma de erro mais comum no aparelho utilizado.

No caso de difratômetros, o erro mais comum, supondo que o aparelho esteja bem alinhado, é o deslocamento da amostra em relação ao eixo do difratômetro, que causa um erro do tipo:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{-D \cos^2 \theta}{R \sin \theta} \quad (2.4)$$

onde:

D - deslocamento (positivo quando à frente do eixo)

R - raio do difratômetro

Desta forma, o método dos mínimos quadrados pode ser empregado diretamente, para os valores de $\text{sen}^2 \theta$ observados. Fazendo $M = 2D/R$, chega-se à expressão (2.5), no caso de reticulado tetragonal:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (2.5)$$

onde:

λ - comprimento de onda da radiação incidente

Incluindo-se nessa expressão a parcela referente ao erro sistemático, tem-se:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] + M \cos^2 \theta \text{sen} \theta \quad (2.6)$$

Rearranjando a equação anterior, tem-se:

$$\text{sen}^2 \theta = C\alpha + B\gamma + A\delta \quad (2.7)$$

onde:

$$C = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad B = \frac{\lambda^2}{4c^2} \quad A = \frac{M}{10} \quad (2.8)$$

$$\alpha = (h^2 + k^2) \quad \gamma = l^2 \quad \delta = 10 \cos^2 \theta \text{sen} \theta^* \quad (2.9)$$

* O fator 10 é incluído nos termos A e δ apenas para torná-los da ordem de grandeza próxima à dos demais termos.

Calculando cada um dos termos para cada pico correspondente, chega-se ao sistema de três equações e três incógnitas:

$$\sum \alpha \text{sen}^2 \theta = C \sum \alpha^2 + B \sum \alpha \gamma + A \sum \alpha \delta \quad (2.10)$$

$$\sum \gamma \text{sen}^2 \theta = C \sum \alpha \gamma + B \sum \gamma^2 + A \sum \gamma \delta \quad (2.11)$$

$$\sum \delta \text{sen}^2 \theta = C \sum \alpha \delta + B \sum \gamma \delta + A \sum \delta^2 \quad (2.12)$$

Resolvendo esse sistema por escalonamento, tem-se os parâmetros de rede e o erro sistemático envolvido, conforme o tipo previsto anteriormente.

Calculou-se os parâmetros de rede para as ligas-mães, isto é, como preparadas, e das amostras nitrogenadas, sob diferentes condições, pelos dois processos de nitrogação discutidos nas seções II.3.1 e II.3.2.

As análises foram realizadas num difratômetro Rigaku, modelo RINT 2000, com radiação cobre K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ou ferro K_{α} ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$).

II.4.2 - Espectroscopia Mössbauer

Empregou-se esta técnica para a análise quantitativa das fases presentes nas ligas-mães $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo , com $1 \leq x \leq 2$), e de algumas amostras nitrogenadas. A análise foi feita mediante o cálculo das áreas relativas das fases presentes (1:12, Fe- α , Fe_2Ti), por meio do programa "FESÍTIOS". Em resumo, trata-se de um programa que ajusta os espectros por sítios, com todos os parâmetros dos sítios independentes entre si. Este ajuste é feito pelo método dos mínimos quadrados, no qual deve-se entrar com os parâmetros iniciais e, a partir daí, esses parâmetros são variados iterativamente, até serem ajustados.

Embora a estrutura da fase 1:12 apresente somente três sítios cristalográficos de ocupação diferentes para os átomos de Fe (8f, 8j e 8i), há a necessidade de utilizar mais do que três subespectros ferromagnéticos, para um bom ajuste do espectro Mössbauer nos compostos da família $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ [1,19,74]. Este fato se deve às diferentes interações entre os átomos de Fe e os seus vizinhos mais próximos, e, à presença de outros átomos M, que dividem a ocupação de um dos sítios do Fe. A situação torna-se mais complexa quando os átomos de nitrogênio ou de carbono ocupam, parcialmente, a posição intersticial 2b dessa estrutura. Qi et al. [77] fizeram o ajuste dos seus espectros com a sobreposição de cinco subespectros ferromagnéticos para os compostos intermetálicos $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ e $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x\text{N}_{0,9}$ ($x = 1,25$ e $1,5$). Os sítios ferromagnéticos utilizados neste ajuste foram; 8f, 8j₁, 8j₂, 8i₁ e 8i₂, com as seguintes relações de intensidade $12 : 8 : 4 : (8-2x) : (4-x)$.

Adicionalmente, as ligas Nd-Fe-Ti e Nd-Fe-Mo podem apresentar outras fases, tais como; Fe- α , Fe₂Ti, Fe₂Mo e Nd₂Fe₁₇. As fases Fe₂Ti e Fe₂Mo, conhecidas como fase de Laves, são paramagnéticas à temperatura ambiente [78]. Essas fases são representadas por um dubleto e apresentam um único subespectro de Fe. A fase Fe- α é representada por um sexteto magnético. A fase Nd₂Fe₁₇, magnética à temperatura ambiente, é representada por sete subespectros ferromagnéticos [1,79]. Assim, essas ligas podem apresentar até 15 subespectros.

Cada subespectro de Fe pode ser representado, matematicamente, por um conjunto seis lorentzianas, sendo que, a área de cada lorentziana é representada por:

$$A = \frac{\pi}{2} \cdot W \cdot I \quad (2.13)$$

onde:

W - largura a meia altura

I - intensidade máxima

Portanto, a área total da fase magnética 1:12, das ligas estudadas, será a soma dos cinco subespectros ferromagnéticos, para as ligas com molibdênio sem nitrogenar, e, três, para as ligas nitrogenadas. A área total da fase magnética 1:12, no caso das ligas com titânio, será a soma dos três subespectros ferromagnéticos. As intensidades relativas dos cinco subespectros das ligas com molibdênio são dadas pelas populações dos respectivos sítios de Fe, isto é, 12 : 8 : 4 : 5 : 2,5 [77]. Para os três subespectros das ligas com molibdênio nitrogenadas serão 12 : 8 : 4. No caso das ligas com titânio serão: 3 : 4 : 4 [18].

A área total do espectro Mössbauer corresponde à soma das áreas de cada fase presente. Desta forma, a percentagem de cada fase será:

$$FASE\ i\ (\%) = \frac{A_i}{A_T} \times 100 \quad (2.14)$$

onde:

A_i - área correspondente à fase

A_T - área total do espectro

Em outras palavras, essa percentagem expressa o número de átomos de Fe associados a uma determinada fase em relação ao número total de átomos.

Utilizou-se um espectrômetro Mössbauer de transmissão da firma Wissel, com placa de aquisição MCS da "ORTEC", compatível com IBM - PC. A fonte utilizada foi de ^{57}Co em Rh. As amostras das ligas-mães obtidas por RDC e das nitrogenadas sob diferentes condições, na forma de pó, foram colocadas num porta amostra de lucite transparente à radiação gama.

II.4.3 - Magnetometria

As análises termomagnéticas (ATM) foram realizados em um magnetômetro de amostra vibrante EG&G Princeton Applied Research, modelo 4500, montado em um eletroímã Varian, modelo Fieldial Mark II, capaz de gerar campos até 20 kOe. A fonte do eletroímã Lake Shore Eletromagnet Power Supply, modelo 668, é bipolar. O campo aplicado é medido por um gaussímetro auxiliar Lake Shore, modelo 450. O sistema dispõe de um forno a resistência, com atmosfera controlada, alimentado por uma fonte estabilizadora Tectrol, capaz de atingir temperaturas até 650 °C. A temperatura da amostra é medida por meio de um termopar, chromel/constantan, introduzido no forno por uma haste vibratória do magnetômetro. A leitura do termopar é feita por um nanovoltímetro digital Keithley 181. Nos ensaios, a câmara do forno é, previamente, evacuada e preenchida com argônio U (alta pureza), a fim de se evitar a oxidação da amostra durante o aquecimento. O campo magnético aplicado é medido por uma sonda tipo Hall ligada ao gaussímetro marca RFL,

modelo 912. Na figura 2.5 pode-se observar o equipamento utilizado nos ensaios termomagnéticos.

A análise termomagnética, isto é a magnetização da amostra em função da temperatura ($\sigma \times T$), teve como objetivo identificar as transições entre, o estado ferromagnético e o estado paramagnético, das fases ferromagnéticas presentes. Essas transições, que ocorrem à respectiva temperatura de Curie (T_c), caracterizam-se pelo desaparecimento do momento ferromagnético correspondente a cada fase. A T_c é uma propriedade intrínseca dessas fases. Desta forma, essa análise é uma ferramenta importantíssima na identificação de fases ferromagnéticas presentes, e, no caso das ligas da família 1:12 nitrogenadas, para a confirmação do benefício, gerado pela introdução do nitrogênio intersticialmente, devido ao aumento da interação de troca entre os átomos de Fe-Fe, que acarreta um aumento de T_c .

Os valores de T_c medidos correspondem aos mínimos das curvas $d\sigma/dT \times T$. As derivadas foram calculadas diretamente do gráfico $\sigma \times T$ obtido dos dados experimentais plotados pelo programa ORIGIN 5.0 (Microcal).

O campo aplicado empregado foi de 10% da magnetização de saturação da amostra, condição esta, ideal para se obter uma transição mais definida de magnetização ('kink effect'). Caso a amostra apresentasse mais de uma fase ferromagnética (1:12 e Fe- α), utilizava-se o campo da fase de maior interesse, pois cada fase, apresenta uma curva diferente de susceptibilidade magnética e, por sua vez, um valor diferente de campo, para atingir 10% de sua magnetização máxima. Para a fase 1:12 das ligas-mães estudadas, como preparadas e nitrogenadas a diferentes condições, utilizou-se campos de 100 e 200 Oe, respectivamente.

As amostras em pó, das ligas-mães como preparadas e nitrogenadas foram compactadas em prensa uniaxial, à pressão de $22,04 \times 10^4$ Pa, antes do ensaio termomagnético, para minimizar os ruídos durante a aquisição de dados.

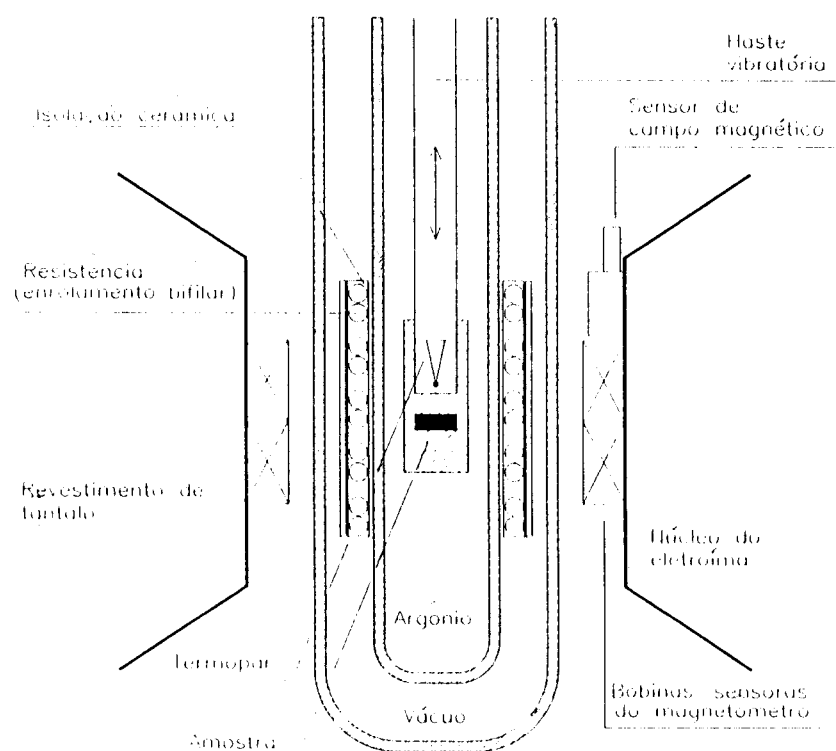
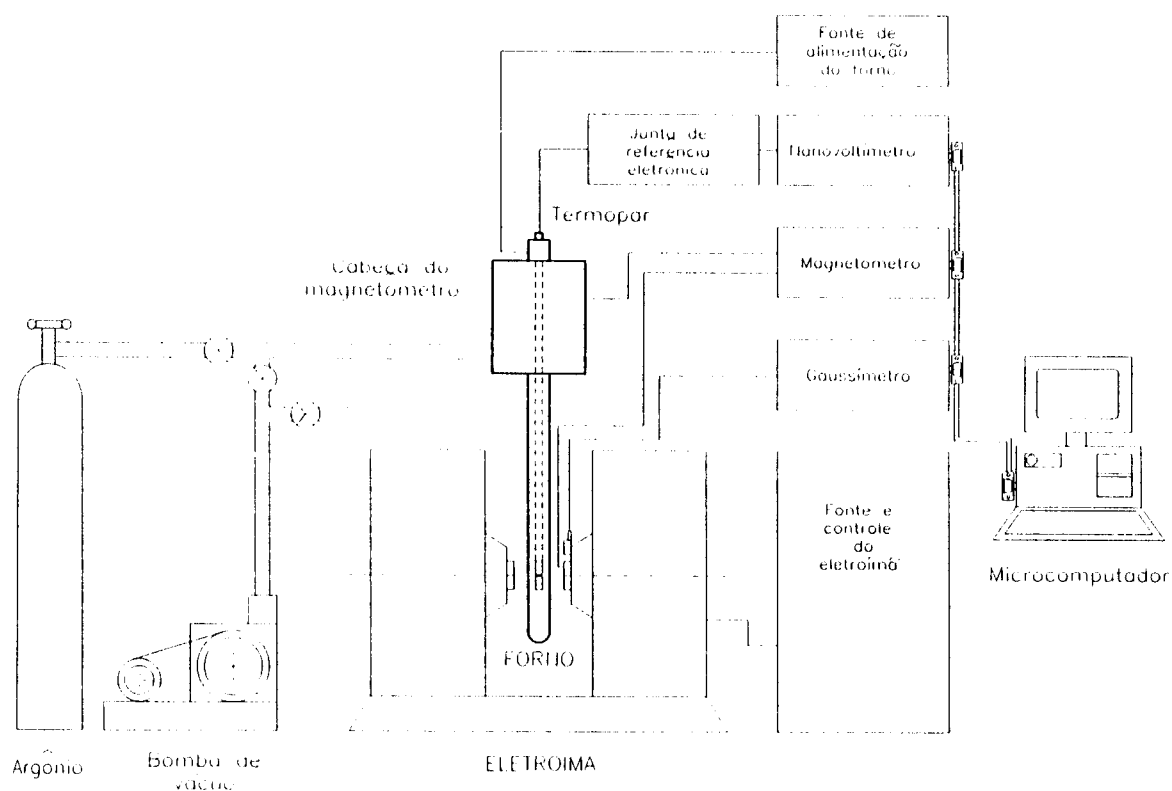


Figura 2.5 - Equipamento utilizado para os ensaios termomagnéticos e detalhe do forno.

II.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica foi empregada para a avaliação morfológica das partículas das ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$.

As amostras foram dispersas em um suporte de alumínio sobre uma fita de carbono e, recobertas com ouro. Utilizou-se o microscópio LEO 440i, com detector de silício – lítio OXFORD (Geociências) e o microscópio Philips XL30 e EDAX-DX Auto (IPEN).

A determinação semi-quantitativa das fases presentes nas ligas-mães foi feita pela análise dispersiva de raios X (EDS). As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas em papéis abrasivos (até grana 600) e polidas em pasta de diamante (até 1 μm). Para a revelação das fases presentes, utilizou-se o ataque químico em solução de nital 2%. Em seguida, as amostras das ligas com titânio foram recobertas com ouro e as das ligas com molibdênio com carbono, para evitar o carregamento.

II.4.5 - Determinação da Distribuição Granulométrica e do Tamanho Médio de Partícula

As distribuições granulométricas e o tamanho médio de partícula dos pós das ligas-mães, como preparadas e após diferentes tempos de moagem, foram determinados pelo método de espalhamento de luz laser e difração "Fraunhofer". Também determinou-se a área de superfície específica das amostras analisadas. Utilizou-se o equipamento "Malvern" série 2.600.

As amostras das ligas-mães foram desaglomeradas com ultra-som e, em seguida, dispersas em água.

Esta técnica baseia-se no princípio de interação de um feixe de luz com partículas de um meio fluido [80]. Quando um feixe de luz atinge uma certa quantidade de partículas, parte da luz sofre espalhamento ("scattering"), parte é absorvida e parte é transmitida. O espalhamento inclui a luz difratada, refratada e refletida. O diâmetro médio das partículas é, então, medido pela intensidade de energia da luz sob determinados ângulos de espalhamento. Um conjunto de lentes, detetores foto-elétricos e um microprocessador irão registrar a

intensidade de energia espalhada e transformá-la em distribuição granulométrica de partículas. A faixa ótima de operação é de 1 a 1.000 μm , com precisão de $\pm 4\%$.

II.4.6 - Análise Termodiferencial e Termogravimétrica

As ligas-mães, na forma de pó, foram submetidas às análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG), sob atmosfera de nitrogênio (N_2). A taxa de aquecimento utilizada, em ambos os casos, foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Empregou-se atmosfera estática de N_2 , a pressão de $-0,8$ bar nas análises termodiferenciais. Utilizou-se um fluxo de N_2 com vazão de 50 ml/min nas análises termogravimétricas. Utilizou-se o equipamento Netzsch - STA 404S para os ensaios de ATD e Shimatzu TGA 50 H para os ensaios de ATG.

A ATD tem por objetivo a determinação da temperatura na qual as ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, obtidas por RDC, começam a absorver nitrogênio. Adicionalmente, a ATG permite estimar o ganho de massa devido a inserção de nitrogênio nas amostras. Os ensaios com ATG somente foram conduzidos até 600°C para evitar a liberação de impurezas que poderiam danificar o aparelho. As análises termodiferenciais foram realizadas na faixa de 20 a 1000°C .

II.4.7 - Determinação do Teor de Oxigênio e Nitrogênio

O método empregado para a determinação do teor de oxigênio (O_2) e de nitrogênio (N_2) das ligas-mães, como preparadas e moídas, e das amostras nitrogenadas a diferentes condições, que apresentaram resultados promissores, consiste, na fusão das mesmas, sob gás inerte (He) e a detecção por infravermelho. As amostras analisadas estavam na forma de pó. O equipamento utilizado foi Horiba modelo ENGA 520.

II.4.8 - Fluorescência de Raios X

Empregou-se a fluorescência de raios X para a análise semi-quantitativa do teor de impurezas das matérias-primas e das ligas-mães, pelo método dos parâmetros fundamentais. Adicionalmente, determinou-se a percentagem em peso dos elementos constituintes das ligas-mães, a saber; Nd, Fe, Ti e Mo.

Utilizou-se o espectrômetro de fluorescência de raios x da "Rigaku Company", modelo RIX 3000.

II.4.9 - Determinação do Rendimento do Processo de RDC

O rendimento do processo de RDC, para a obtenção das ligas-mães, foi calculado pela razão entre a massa da liga obtida experimentalmente (após a etapa de secagem) e a massa que seria formada caso o rendimento fosse de 100 %, ou seja,

$$R = \frac{M_f}{M_t} \quad (2.15)$$

onde:

R - rendimento do processo de RDC;

M_f - massa da liga obtida experimentalmente;

M_t - massa teórica.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em duas partes. Na primeira parte (item III.1) são apresentados os resultados do estudo da otimização das variáveis de processamento para síntese das ligas $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo , com $1 \leq x \leq 2$) por RDC, bem como o estudo de moagem das melhores ligas-mães, para posterior nitrogação. Na segunda parte (item III.2) encontram-se os resultados referentes ao estudo da nitrogação das ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ e $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, pelos processos de reação gás-sólido com N_2 e reação química com NaN_3 .

III.1 - Estudo das Variáveis do Processo de Obtenção das Ligas $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Mo , com $1 \leq x \leq 2$) por RDC

Nesta etapa, verificou-se a influência de variáveis de processamento, como a temperatura de RDC, o tempo de RDC, a concentração em excesso de NdCl_3 , a taxa de aquecimento, a formação da fase Fe_2Ti nas ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e a variação da composição da liga $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ ($1 \leq x \leq 2$), tendo em vista a formação majoritária da fase magnética dura 1:12. Adicionalmente, estudou-se o efeito do tempo de moagem sobre a distribuição granulométrica de partícula das ligas-mães e seu teor de oxigênio, visando uma melhora da cinética de reação na etapa de nitrogação.

III.1.1 - Influência da Temperatura de RDC

Nesta etapa, variou-se apenas a temperatura de reação, mantendo-se constantes as demais variáveis de processamento (tabelas 2.3 e 2.4 do item II.2). As temperaturas estudadas foram 950, 1000 e 1100 °C para a síntese das ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min.

Inicialmente, apresentar-se-á os resultados obtidos para a liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e, em seguida, para as ligas $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$.

A caracterização por difratometria de raios X das amostras da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, obtidas segundo as condições dos experimentos RDCTi1, RDCTi2 e

RDCTi3, revelou a presença de 4 fases: fase magnética dura 1:12, fase de Laves Fe_2Ti , fase $\text{Fe}-\alpha$ e Ti, sem reagir. Na figura 3.1a e 3.1b, pode-se observar os resultados de difração de raios X das amostras tratadas segundo as condições dos experimentos RDCTi1 (950 °C) e RDCTi3 (1100 °C). Na amostra tratada a 950 °C por 3 horas já se tem a formação da fase magnética 1:12. Isto é esperado, uma vez que nesta temperatura, o cálcio metálico ($T_{\text{fusão}} = 851$ °C), e o cloreto de neodímio ($T_{\text{fusão}} = 758$ °C), encontram-se líquidos. Na amostra tratada a 1100 °C por 3 horas observa-se uma diminuição das intensidades relativas dos picos das fases Fe_2Ti e $\text{Fe}-\alpha$, além da presença da fase magnética 1:12. Isto indica que a reação de RDC pode ser realizada a 950 °C, mas em tempos superiores a 3 horas de reação, para minimizar a presença das outras fases.

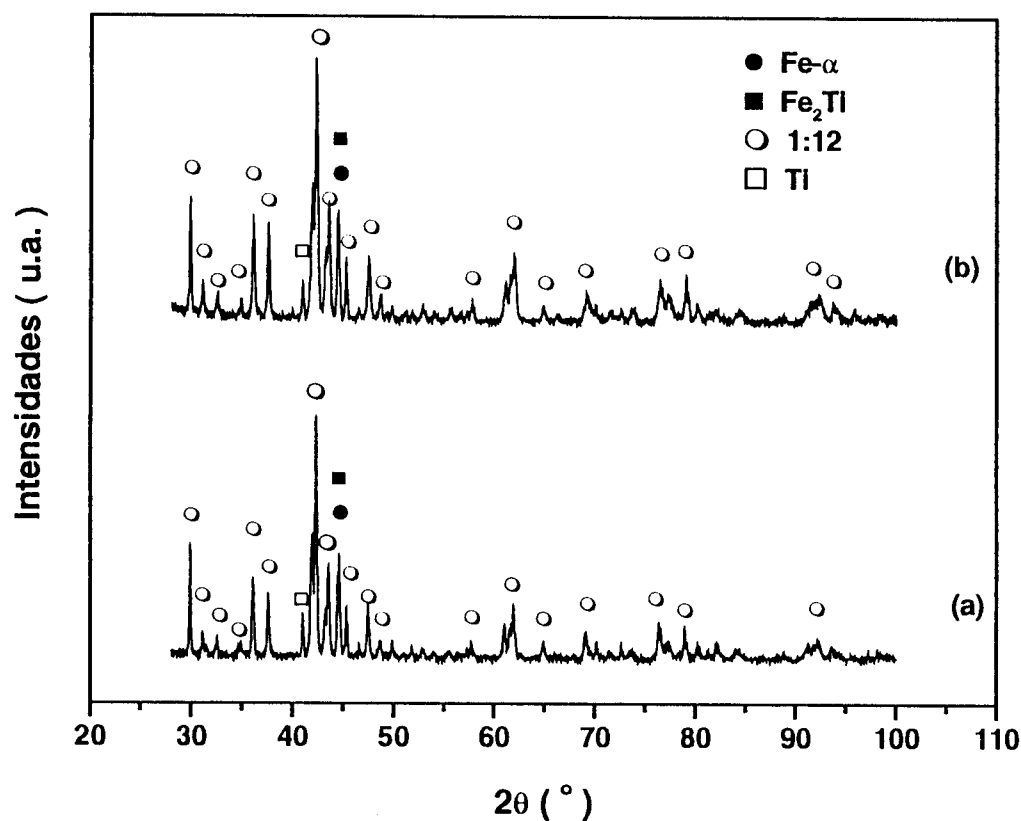


Figura 3.1 - Difratogramas de raios X das ligas obtidas nos experimentos: (a) RDCTi1 (950 °C) e (b) RDCTi3 (1100 °C). Radiação $\text{CuK}\alpha$.

Na tabela 3.1 encontram-se os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, da distribuição quantitativa das fases presentes nas amostras

processadas segundo as condições dos experimentos RDCTi1, RDCTi2 e RDCTi3.

Tabela 3.1 - Análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer dos experimentos RDCTi1, RDCTi2 e RDCTi3.

FASES	RDCTi1 (%)	RDCTi2 (%)	RDCTi3 (%)
PRESENTES	950 °C – 3 h	1000 °C – 3 h	1100 °C – 3 h
1:12	75,0	75,2	75,7
Fe ₂ Ti	13,5	13,5	13,3
Fe-α	11,5	11,3	11,0

A análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer não mostrou uma variação significativa na distribuição de fases presentes, nos experimentos tratados a diferentes temperaturas.

Por outro lado, a análise química por fluorescência de raios X, das principais impurezas presentes nas amostras, tratadas segundo as condições dos experimentos RDCTi1 a RDCTi3 (tabela 3.2), mostrou uma contaminação maior de cromo (Cr) e níquel (Ni) nas amostras tratadas a 1000 e 1100 °C do que na amostra tratada a 950 °C. Esta contaminação é proveniente do cadinho de aço inoxidável utilizado na etapa de RDC. O teor de cálcio presente nas amostras é inferior a 1,0 % em peso. Isto mostrou que a etapa de lavagem e posterior lixívia ácida foram eficientes na remoção do agente redutor (Ca), não reagido, e do subproduto formado (CaCl₂). Adotou-se, como limite aceitável, o teor de 2,0 % em peso para as ligas processadas, conforme recomendado por Ishigaki et al. [81]. A concentração total das demais impurezas de cada experimento é considerada baixa frente aos limites especificados na literatura (< 2 %) [82].

Desta forma, passou-se a empregar a temperatura de 950 °C para a síntese das ligas NdFe₁₁Ti por RDC.

O rendimento dos experimentos variou de 90 a 93 %, em relação ao valor teórico, indicando assim, baixas perdas dos reagentes e do produto, durante as etapas do processo de RDC.

Tabela 3.2 - Teores de impurezas das amostras obtidas nos experimentos RDCTi1, RDCTi2 e RDCTi3 (% peso).

ELEMENTO	RDCTi1	RDCTi2	RDCTi3
	950 °C – 3 h	1000 °C – 3 h	1100 °C – 3 h
Ca	0,72	0,72	0,72
Cr	0,024	0,076	0,098
Ni	0,18	0,42	0,68
Si	0,15	0,15	0,15
Al	0,055	0,055	0,055
Mg	0,032	0,032	0,32

Procedeu-se ao mesmo estudo para a obtenção da liga $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$. As amostras foram tratadas por 3 horas a 950 (RDCMo1), 1000 (RDCMo2) e 1100 °C (RDCMo3).

A caracterização por difratometria de raios X revelou a presença da fase Fe- α , majoritariamente, nas três amostras, além das fases 1:12 e Mo (não reagido). Na figura 3.2 pode-se observar que, a fase 1:12 já se forma a 950 °C (RDCMo1). Isto indica que, maiores tempos de reação, devem ser utilizados para a completa difusão dos elementos de partida para a formação, majoritária, da fase 1:12.

A análise quantitativa de fases, que contêm Fe, por espectroscopia Mössbauer, revelou a presença da fase Fe- α como sendo majoritária e da fase magnética dura 1:12. Não se observou a presença da fase de Laves Fe_2Mo em nenhuma das amostras tratadas a diferentes temperaturas, uma vez que, não se tem a presença de um dubleto no centro do espectro, característico dessa fase paramagnética, à temperatura ambiente. Na tabela 3.3, pode-se observar que não houve uma variação significativa das fases presentes, apesar do emprego de temperaturas maiores que 950 °C.

Analogamente, as ligas 1:12 com molibdênio, apresentaram contaminação maior por cromo (Cr) e níquel (Ni), quando tratadas a temperaturas mais elevadas, conforme pode-se observar na tabela 3.4. O teor de cálcio presente é menor que 1 % em peso. O teor das demais impurezas é menor do que 2 % em peso.

Desta forma, também, passou-se a empregar a temperatura de 950 °C para síntese das ligas 1:12 com molibdênio. O rendimento dos experimentos variou de 91 a 92 % em relação ao valor teórico.

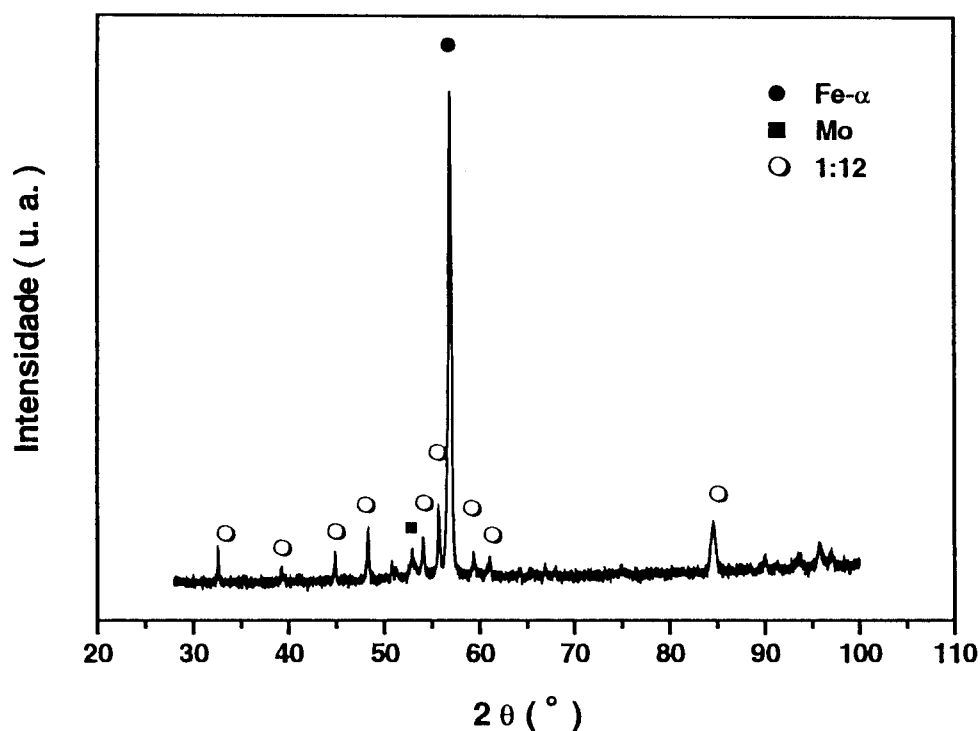


Figura 3.2 - Difratogramas de raios X da liga obtida no experimento RDCMo1 (950 °C). Radiação FeK_α .

Tabela 3.3 - Análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer dos experimentos RDCMo1, RDCMo2 e RDCMo3.

FASES	RDCMo1 (%)	RDCMo2 (%)	RDCMo3 (%)
PRESENTES	950 °C – 3 h	1000 °C – 3 h	1100 °C – 3 h
1:12	5	7	10
Fe- α	95	93	90

Tabela 3.4 - Teores de impurezas das amostras obtidas nos experimentos RDCMo1, RDCMo2 e RDCMo3 (% peso).

ELEMENTO	RDCMo1	RDCMo2	RDCMo3
	950 °C – 3 h	1000 °C – 3 h	1100 °C – 3 h
Ca	0,14	0,14	0,14
Cr	0,026	0,080	0,100
Ni	0,15	0,47	0,80
Si	0,15	0,15	0,15
Al	0,086	0,086	0,085
Mg	0,032	0,032	0,032

III.1.2 - Influência do Tempo de RDC

Nesta etapa, variou-se apenas o tempo de reação, mantendo-se constante as demais variáveis de processamento (tabelas 2.3 e 2.4). Os tempos de reação empregados foram 4,0 e 5,0 horas para o processamento da liga NdFe₁₁Ti. Na liga NdFe₁₀Mo₂ empregou-se os tempos de 4,0, 4,5 e 5,0 horas de reação. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min.

A caracterização por difratometria de raios X das amostras da liga NdFe₁₁Ti obtidas segundo as condições dos experimentos RDCTi4 e RDCTi5, revelou a presença das fases: fase magnética dura 1:12, fase de Laves Fe₂Ti, fase Fe- α e Ti, não reagido. Nas figuras 3.3a e 3.3b podem-se observar os resultados de difração de raios X das amostras tratadas segundo as condições dos experimentos RDCTi4 (4,0 h) e RDCTi5 (5,0 h). Na amostra tratada a 950 °C por 5 horas, a fase magnética dura 1:12 é majoritária, apesar da presença de outras fases. Além disso, as intensidades relativas do pico mais intenso das fases Fe₂Ti, Fe- α e Ti, são menores se comparadas à amostra tratada por 4,0 horas a 950 °C.

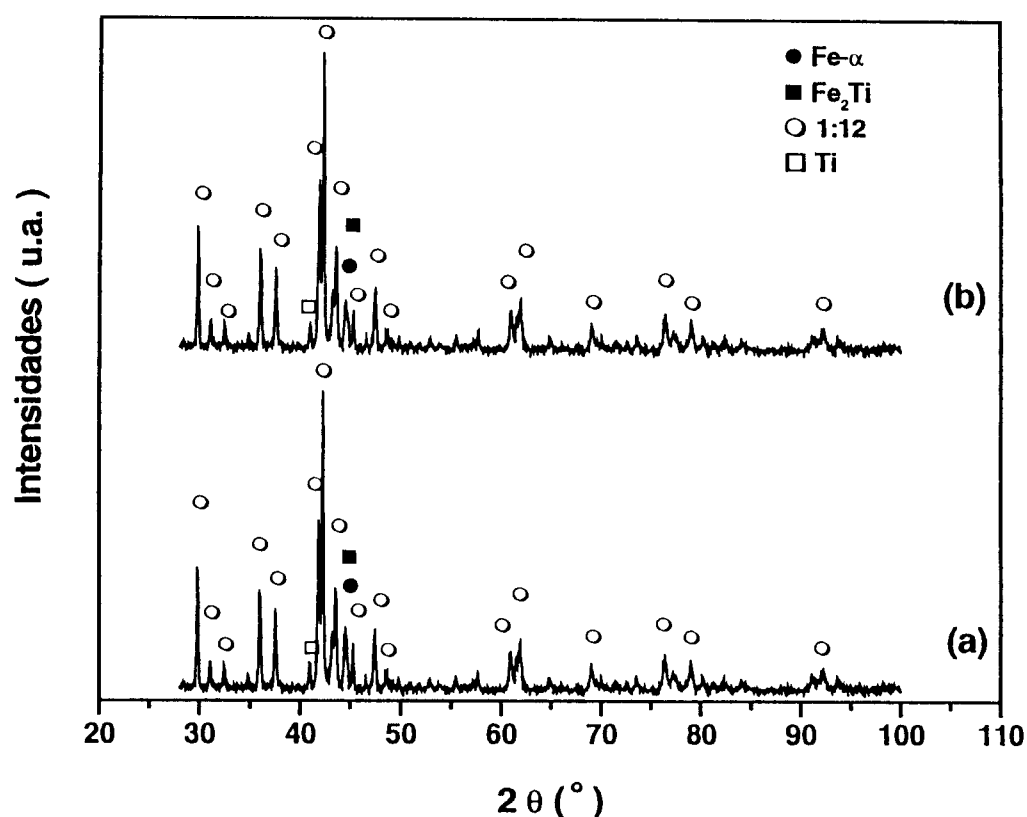


Figura 3.3 - Difractogramas de raios X das ligas obtidas nos experimentos: (a) RDCTi4 (4,0 h) e (b) RDCTi5 (5,0 h). Radiação $\text{CuK}\alpha$.

Na tabela 3.5 encontram-se os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, da distribuição quantitativa das fases presentes nas amostras processadas segundo as condições dos experimentos RDCTi1, RDCTi4 e RDCTi5. Observa-se um aumento de 3,6 % referente a fase 1:12 na amostra tratada por 5 horas, se comparada a amostra tratada por 3 horas, ambas reagidas a 950 °C.

Tabela 3.5 - Análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer dos experimentos RDCTi1, RDCTi4 e RDCTi5.

FASES	RDCTi1 (%)	RDCTi4 (%)	RDCTi5 (%)
PRESENTES	950 °C – 3 h	950 °C – 4 h	950 °C – 5 h
1:12	75,0	76,1	78,6
Fe_2Ti	13,5	13,0	12,8
$\text{Fe-}\alpha$	11,5	10,9	8,6

A análise química por fluorescência de raios X das amostras tratadas segundo as condições dos experimentos RDCTi4 e RDCTi5, apresentou o mesmo percentual em peso de impurezas que da amostra obtida segundo o experimento RDCTi1 (tabela 3.2). Desta forma, minimizou-se a contaminação por cromo (Cr) e níquel (Ni) se comparadas as amostras tratadas a 1000 e 1100 °C (RDCTi2 e RDCTi3, respectivamente).

Portanto, passou-se a empregar o tempo de 5,0 horas para a síntese das ligas NdFe₁₁Ti por RDC. O rendimento dos experimentos variou de 92 a 95 % em relação ao valor teórico.

Procedeu-se ao mesmo estudo para a síntese da liga NdFe₁₀Mo₂, trabalhando-se com 4,0 (RDCMo4), 4,5 (RDCMo5) e 5,0 (RDCMo6) horas de reação a 950 °C.

A análise dos difratogramas de raios X mostrou que o aumento do tempo de reação promoveu a formação mais bem definida dos picos da fase 1:12 e um aumento da intensidade relativa (I/I₀) de seu pico mais intenso ($2\theta = 42,36^\circ$). A intensidade relativa do pico mais intenso da fase Fe- α , nas três ligas processadas, é de 100% ($2\theta = 44,76^\circ$). Nas figuras 3.4a e 3.4b podem-se observar difratogramas das amostras tratadas a 950 °C por 3,0 e 5,0 horas de reação. Embora, ainda não adequado, passou-se a utilizar o tempo de 5,0 horas de reação para a síntese das ligas NdFe₁₀Mo₂.

A análise por espectroscopia Mössbauer revelou a presença das fases 1:12 e Fe- α nas ligas RDCMo4, RDCMo5 e RDCMo6, conforme pode-se observar na tabela 3.6 .

Tabela 3.6 - Análise por espectroscopia Mössbauer dos experimentos RDCMo1, RDCMo4, RDCMo5 e RDCMo6.

FASES	RDCMo1 (%)	RDCMo4 (%)	RDCMo5 (%)	RDCMo6 (%)
PRESENTES	950 °C – 3 h	950 °C – 4 h	950 °C – 4,5 h	950 °C – 5 h
1:12	5	12	16	20
Fe- α	95	88	84	80

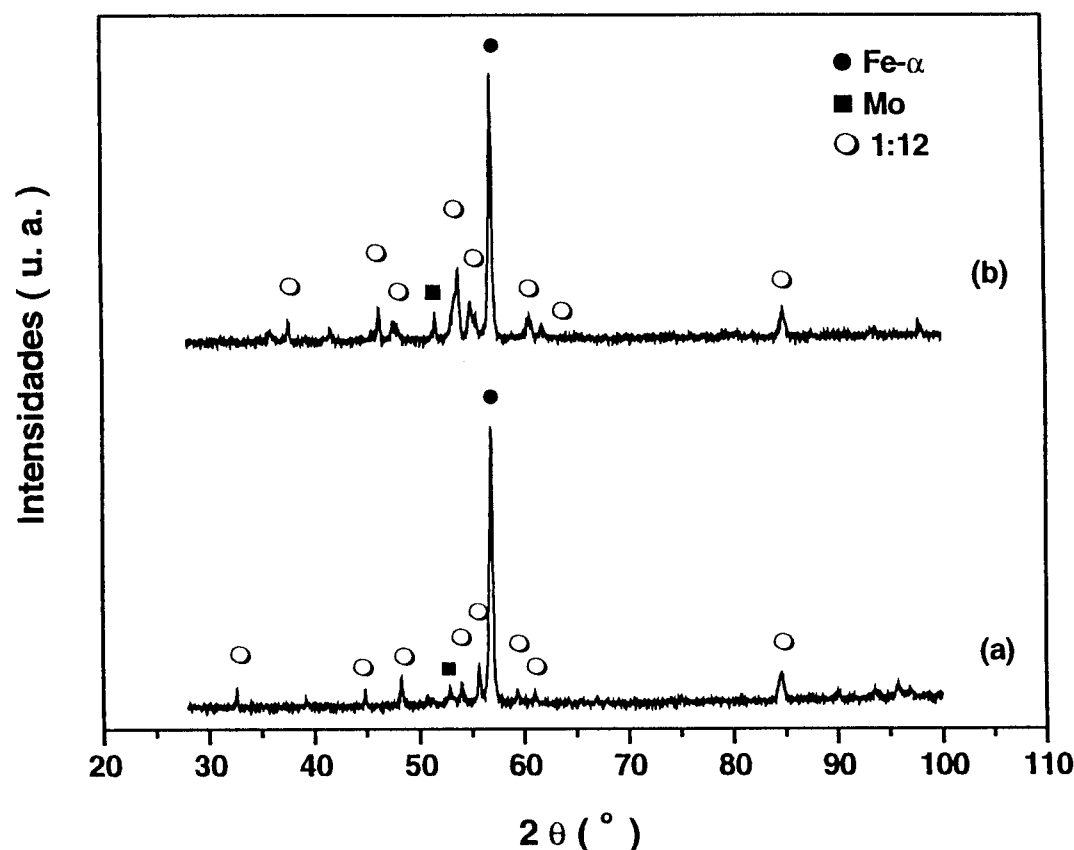


Figura 3.4 - Difrátogramas de raios X das ligas obtidas nos experimentos: (a) RDCMo1 (3,0 h) e (b) RDCMo6 (5,0 h). Radiação FeK_α .

A análise química por fluorescência de raios X das amostras tratadas segundo as condições dos experimentos RDCMo4 a RDCMo6, apresentou o mesmo percentual em peso de impurezas que da amostra tratada por 3 h (RDCMo1), conforme pode-se observar na tabela 3.4. Assim, minimizou-se a contaminação por cromo (Cr) e níquel (Ni) se comparadas às amostras tratadas a 1000 e 1100 $^\circ\text{C}$ (RDCMo2 e RDCMo3, respectivamente).

O rendimento dos experimentos variou de 90 a 93 % em relação ao valor teórico.

III.1.3 - Influência do Teor, em excesso, do Cloreto de Neodímio (NdCl_3)

Nesta etapa, procurou-se estudar a influência da concentração em excesso do cloreto de neodímio, para obtenção das ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$. As ligas foram preparadas a 950°C por 5,0 horas.

Neste sentido, prepararam-se amostras da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ com 20 (RDCTi5) e 40 % (RDCTi6), em excesso de NdCl_3 , a fim de que se pudesse avaliar a influência dessa variável na distribuição de fases. A taxa de aquecimento empregada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Analogamente, obtiveram-se amostras da liga $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ com 20 (RDCMo6), 40 (RDCMo7) e 60 % (RDCMo8), em excesso de NdCl_3 , visando a obtenção da fase 1:12, de modo majoritário. Utilizou-se uma taxa de aquecimento maior do que $40^\circ\text{C}/\text{min}$. O emprego dessa nova taxa de aquecimento será explicado mais detalhadamente no item III.3.4, que versa sobre o processo de formação da fase Fe_2Ti .

A análise por difratometria de raios X da amostra da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ obtida com 40 % em excesso de NdCl_3 (RDCTi6) não mostrou nenhuma mudança das fases presentes em relação à amostra RDCTi5. Isto é, os difratogramas de raios X provenientes dessas duas amostras, tratadas a diferentes condições são similares, sem nenhuma variação das intensidades relativas pertencentes às fases 1:12, Fe_2Ti , $\text{Fe}-\alpha$ e Ti (figura 3.3b). A análise por espectroscopia Mössbauer, também, não revelou nenhuma variação significativa no percentual das fases presentes (tabela 3.7).

Assim, preferiu-se trabalhar com 20 % em excesso de NdCl_3 para a síntese da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$. Obteve-se rendimentos superiores a 93 %.

Tabela 3.7 - Análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer dos experimentos RDCTi5 e RDCTi6.

FASES PRESENTES	RDCTi5 (%) 1,2 X NdCl_3	RDCTi6 (%) 1,4 X NdCl_3
1:12	78,6	78,6
Fe_2Ti	12,8	12,3
$\text{Fe}-\alpha$	8,6	9,1

No caso da liga $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$, a variação dos teores em excesso de NdCl_3 teve como intuito, minimizar a presença da fase $\text{Fe-}\alpha$ e Mo (não reagido).

A análise por difratometria de raios X das amostras tratadas com 40 % (RDCMo7) e 60 % (RDCMo8), em excesso de NdCl_3 apresentou as fases: 1:12, $\text{Fe-}\alpha$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e Mo, não reagido. Convém salientar que a maioria das linhas de difração de raios X da fase 2:17 coincide com as da fase 1:12, o que torna difícil a sua detecção somente por esta técnica. Na figura 3.7a e 3.7b pode-se observar que as amostras com 40 e 60 %, em excesso de NdCl_3 , apresentam intensidades relativas (I/I_0) do pico mais intenso da fase 1:12 ($2\theta = 42,36^\circ$) praticamente iguais. No pico, cuja intensidade relativa é de 100%, tem-se a sobreposição das fases $\text{Fe-}\alpha$ e 1:12 ($2\theta = 44,76^\circ$). Entretanto, a liga processada com 60 %, em excesso de NdCl_3 , apresentou maiores intensidades relativas da fase 2:17 e Mo. Isto indica que, o emprego de um maior excesso de NdCl_3 propiciou a formação da fase 2:17 em detrimento da fase 1:12. Desta forma, a liga com a composição $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$, processada com 40 %, em excesso de NdCl_3 , apresentou uma melhor distribuição de fases presentes. Além disto, a mudança na taxa de aquecimento ($> 40^\circ\text{C}/\text{min}$), nestes dois experimentos, acarretou uma melhora considerável para a formação majoritária da fase 1:12.

A análise quantitativa de fases, por espectroscopia Mössbauer, revelou um aumento no percentual da fase 1:12, nas amostras obtidas segundo as condições dos experimentos RDCMo7 e RDCMo8, se comparadas com a amostra RDCMo6. Ainda tem-se a presença da fase $\text{Fe-}\alpha$, conforme pode-se observar na tabela 3.8. A diferença percentual da fase 1:12 nos experimentos com 40 e 60 %, em excesso de NdCl_3 , foi mínima. A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ não foi incluída no ajuste dos espectros destas amostras devido ao grande número de parâmetros envolvidos. Além disto, essa fase pode estar abaixo do limite de detecção do equipamento (2 %). Os espectros Mössbauer ajustados, pelo programa "FESÍTIOS", apresentaram valores para CHI^2 entre 2,4 e 2. Esse parâmetro indica a qualidade do ajuste realizado e, quanto mais próximo de 2, melhor.

Assim, passou-se a trabalhar com excesso de 40 % de NdCl_3 para a síntese da liga $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$. O rendimento dos experimentos variou de 91 a 94 % em relação ao valor teórico.

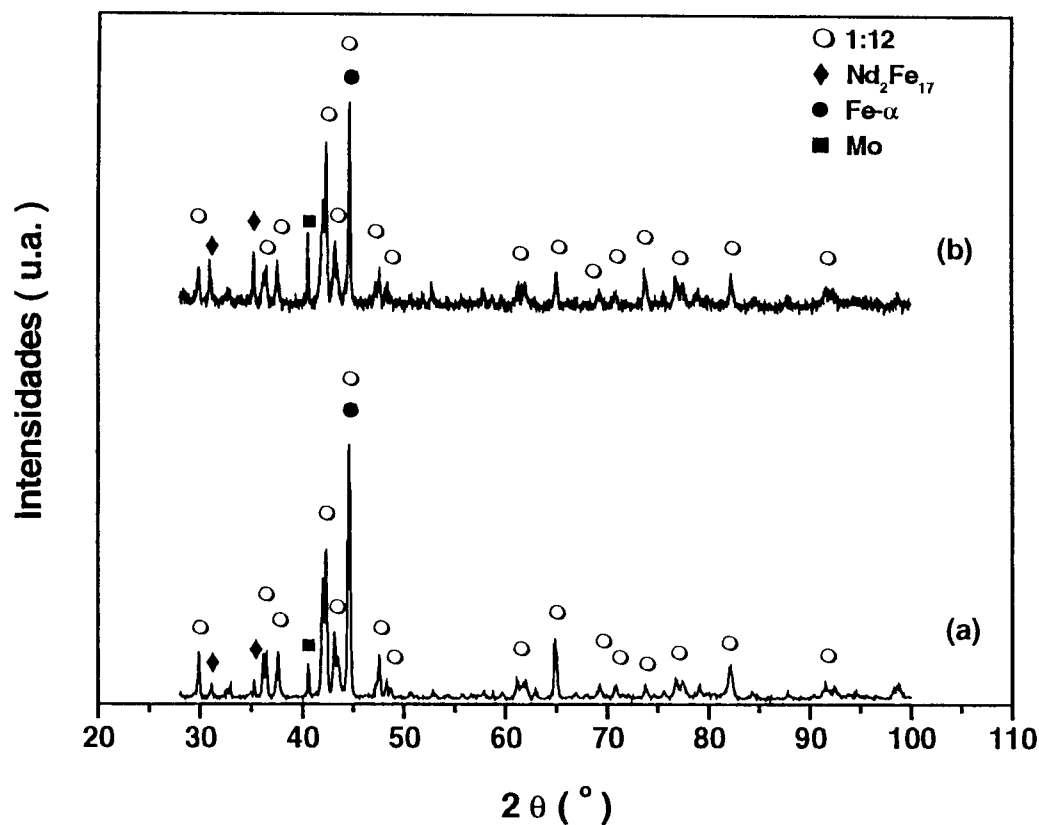


Figura 3.7 - Difrátogramas de raios X das ligas obtidas nos experimentos: (a) RDCMo7 (1,4 X NdCl_3) e (b) RDCMo8 (1,6 X NdCl_3). Radiação CuK_α .

Tabela 3.8 - Análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer dos experimentos: RDCMo6, RDCMo7 e RDCMo8.

FASES	RDCMo6 (%)	RDCMo7 (%)	RDCMo8 (%)
PRESENTES	1,2 X NdCl_3	1,4 X NdCl_3	1,6 X NdCl_3
1:12	20	64	67
Fe- α	80	36	33

III.1.4 - Estudo do Processo de Formação da Fase Fe_2Ti na Liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$

Os experimentos correspondentes a esta etapa foram obtidos segundo as condições dos experimentos RDCTi7, RDCTi8 e RDCTi9, conforme a tabela 2.3, do item II.2. No experimento RDCTi7, trabalhou-se abaixo da temperatura de fusão do NdCl_3 ($T_f=758^\circ\text{C}$) e do Ca metálico ($T_f=850^\circ\text{C}$), procurando-se investigar a possibilidade de formação da fase Fe_2Ti , antes da etapa de redução do cloreto, pelo cálcio metálico. A análise por difratometria de raios X somente revelou a presença de $\text{Fe-}\alpha$, conforme pode-se observar na figura 3.8a. Não foi observada a presença das fases Fe_2Ti e 1:12. Este resultado foi confirmado por espectroscopia Mössbauer. Isto indica que, a fase Fe_2Ti , é formada somente acima de 650°C .

Deste modo, procurou-se minimizar a presença da fase Fe_2Ti na liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, inicialmente elevando-se a taxa de aquecimento para $40^\circ\text{C}/\text{min}$ (RDCTi8), mediante o aumento da potência do forno de 20 para 70 %. Posteriormente, aumentou-se somente a velocidade de aquecimento da amostra, uma vez que o conjunto (retorta + cadinho + amostra) somente era inserido na zona quente do forno quando se atingia a temperatura de trabalho, 950°C , (RDCTi9). Convém salientar que o conjunto já se encontrava a 400°C .

As condições experimentais empregadas nessa etapa foram as mesmas da amostra RDCTi5 (vide tabela 2.3), entretanto, a velocidade de aquecimento empregada foi $> 40^\circ\text{C}/\text{min}$. No experimento RDCTi8 a retorta ficou inserida no forno durante todo o tratamento. Entretanto, no experimento RDCTi9, ao se atingir 400°C , a retorta foi retirada da zona quente do forno e, em seguida, elevou-se a temperatura a 950°C . A temperatura no interior da retorta foi monitorada durante todo o tratamento por meio de um termopar tipo K, a fim de se manter à temperatura de 400°C na amostra. A taxa de aquecimento do forno nas duas experiências foi a mesma, isto é, $40^\circ\text{C}/\text{min}$. Porém, no experimento RDCTi9, a velocidade de aquecimento da amostra foi maior, uma vez que o forno já se encontrava na temperatura de trabalho. Atingiu-se a temperatura de 950°C , na amostra, em aproximadamente 5 minutos. No

experimento RDCTi8 atingiu-se a temperatura de 950 °C, na amostra, em 30 minutos.

Nos experimentos RDCTi8 e RDCTi9, ao se atingir a temperatura de trabalho (950 °C), retirou-se a retorta do forno resfriando-a rapidamente por imersão em água. A análise de difratometria de raios X das amostras tratadas, segundo as condições dos experimentos RDCTi8 e 9, apresentou as fases Fe- α , Fe₂Ti e NdCl₃, conforme pode-se observar nas figuras 3.8b e 3.8c. Não foi observada a presença da fase 1:12.

A caracterização dessas amostras revelou que, o fato de inserir-se a retorta na zona quente do forno à temperatura de trabalho, minimiza a formação da fase Fe₂Ti, mas não a evita totalmente. Isto deve-se ao fato desta fase formar-se antes de 950 °C. Assim, para a síntese da liga NdFe₁₁Ti passou-se a trabalhar com as condições estabelecidas pelo experimento RDCTi9, no que tange a taxa de aquecimento da amostra (> 40 °C/min).

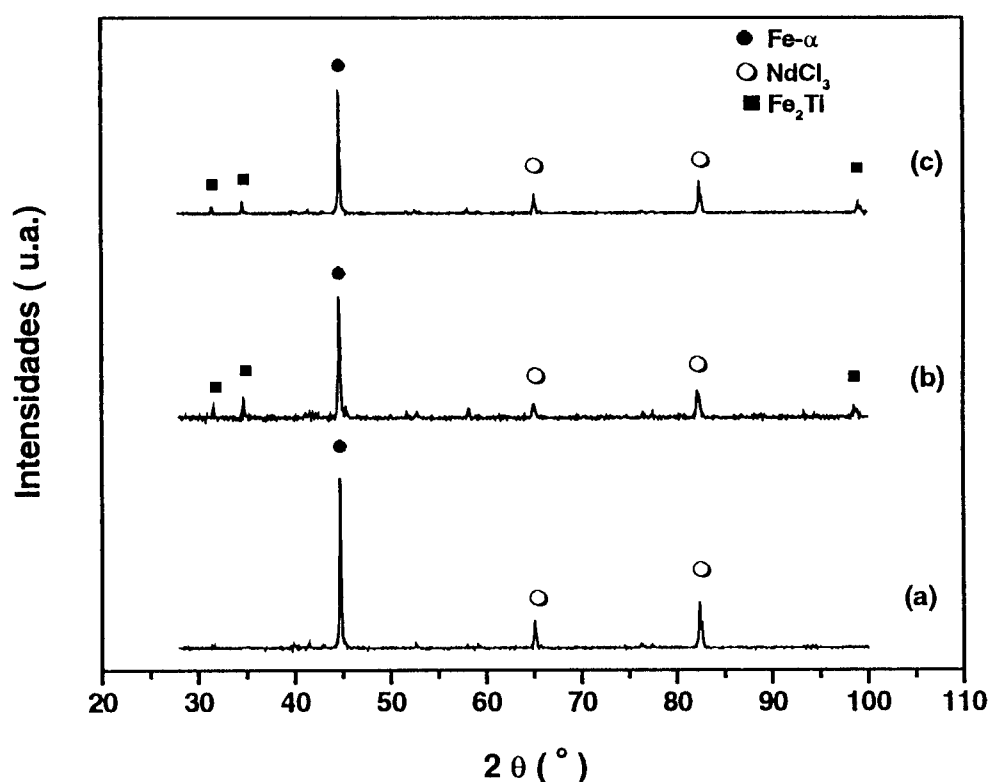


Figura 3.8 - Difratogramas de raios X das ligas obtidas nos experimentos: (a) RDCTi7; (b) RDCTi8 e (c) RDCTi9. Radiação CuK α .

A liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, processada a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas e submetida a uma taxa de aquecimento superior a $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, experimento RDCTi10, (vide tabela 2.3 do item II.2), apresentou um menor percentual das fases $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_2Ti , se comparada ao experimento RDCTi5 ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Além disto, a fase magnética 1:12 é majoritária, conforme pode-se observar na tabela 3.9. A análise por difratometria de raios X (figura 3.9), da liga processada, confirmou os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, conforme pode-se observar na figura 3.10 e na tabela 3.9. Somente foram marcados os picos que não pertencem à fase 1:12. Assim, passou-se a empregar as condições deste experimento para a síntese da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$. Obteve-se um rendimento de 94 %. Devido aos bons resultados obtidos, essa liga foi caracterizada, quanto a sua microestrutura e fases presentes, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

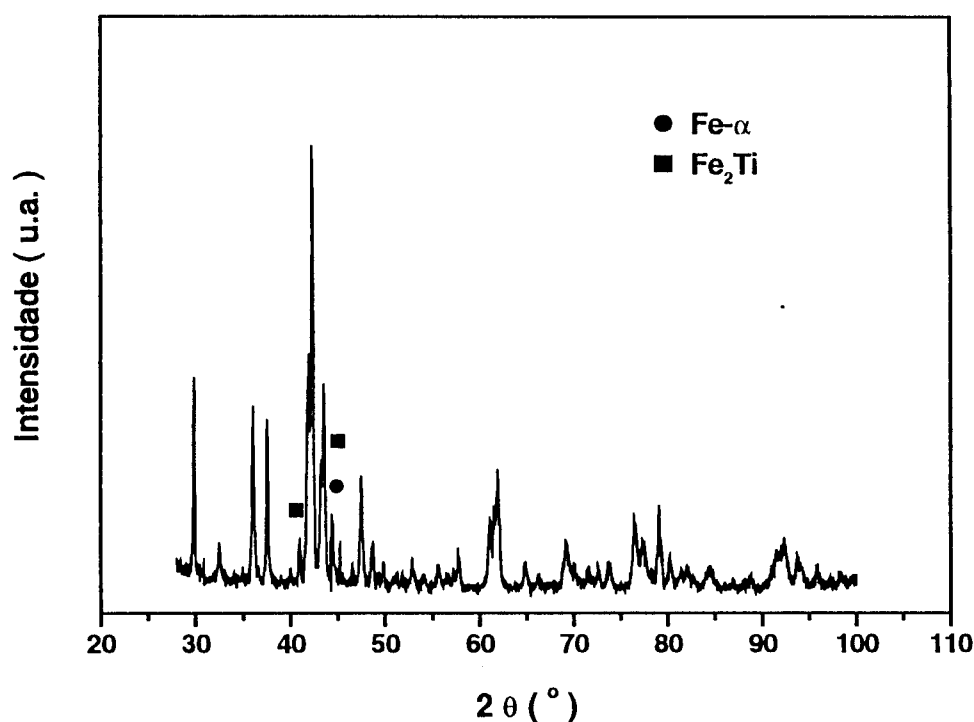


Figura 3.9 - Difratoograma de raios X da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ obtida segundo as condições do experimento RDCTi10 (taxa de aquecimento $> 40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Radiação $\text{CuK}\alpha$.

A figura 3.10 mostra o espectro Mössbauer, à temperatura ambiente, da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ processada segundo as condições do experimento RDCTi10. O ajuste foi feito com cinco subespectros sendo três sextetos ferromagnéticos da fase 1:12, um sexteto ferromagnético da fase $\text{Fe-}\alpha$ e um dubleto da fase Fe_2Ti .

Tabela 3.9 - Análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer dos experimentos RDCTi5 e RDCTi10.

FASES PRESENTES	RDCTi5 (%) 10 °C/min	RDCTi10 (%) > 40 °C/min
1:12	78,6	92,6
Fe_2Ti	12,8	5,1
$\text{Fe-}\alpha$	8,6	2,3

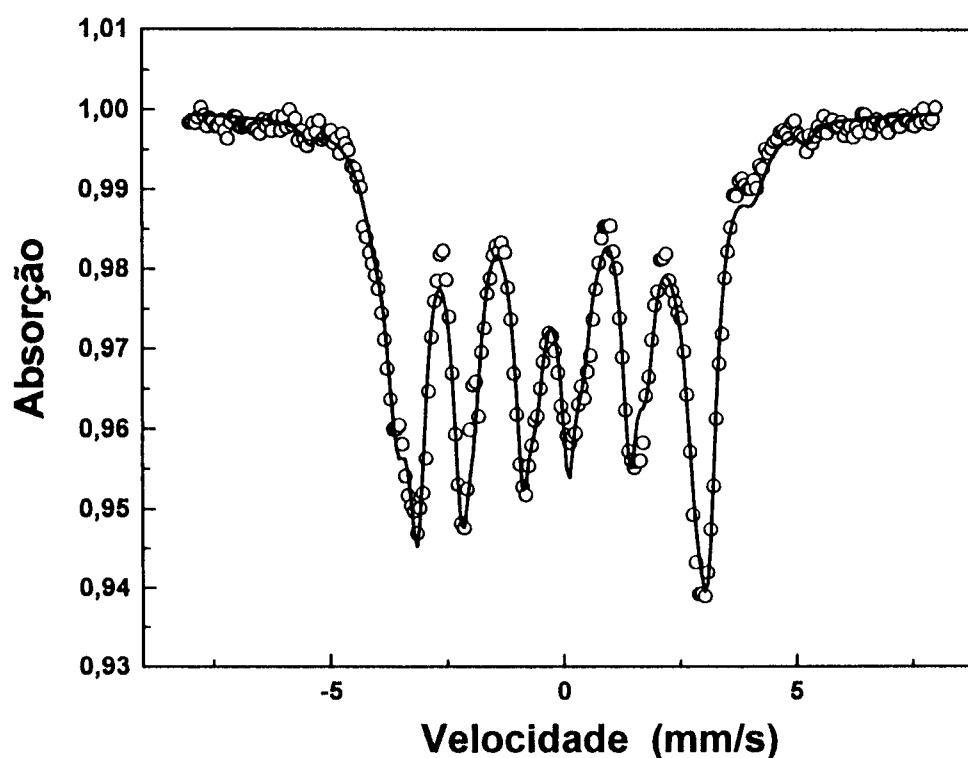


Figura 3.10 - Espectro Mössbauer da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (RDCTi10), à temperatura ambiente.

O aspecto morfológico do pó da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (RDCTi10) é apresentado na figura 3.11. A forma é típica de pós processados por RDC, isto é, predominantemente, irregular, com partículas esponjosas, bastante porosas. Também, pode-se evidenciar a natureza magnética desta liga, pois apesar da tentativa de dispersão, em ultra-som, as partículas se mantêm unidas devido ao campo magnético interno gerado por cada uma delas.

A figura 3.12 apresenta a microestrutura da seção polida das partículas da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (RDCTi10). A fase magnética 1:12 (fase cinza) é majoritária, conforme figura 3.12a. Também pode-se observar a presença da fase Fe_2Ti (fase cinza escura) no interior das partículas da fase 1:12 (fase cinza) em outra região (figura 3.12b). Conjuntamente, procedeu-se a microanálise por energia dispersiva de raios X (EDAX) para a identificação da composição química das fases presentes (fase cinza e cinza clara).

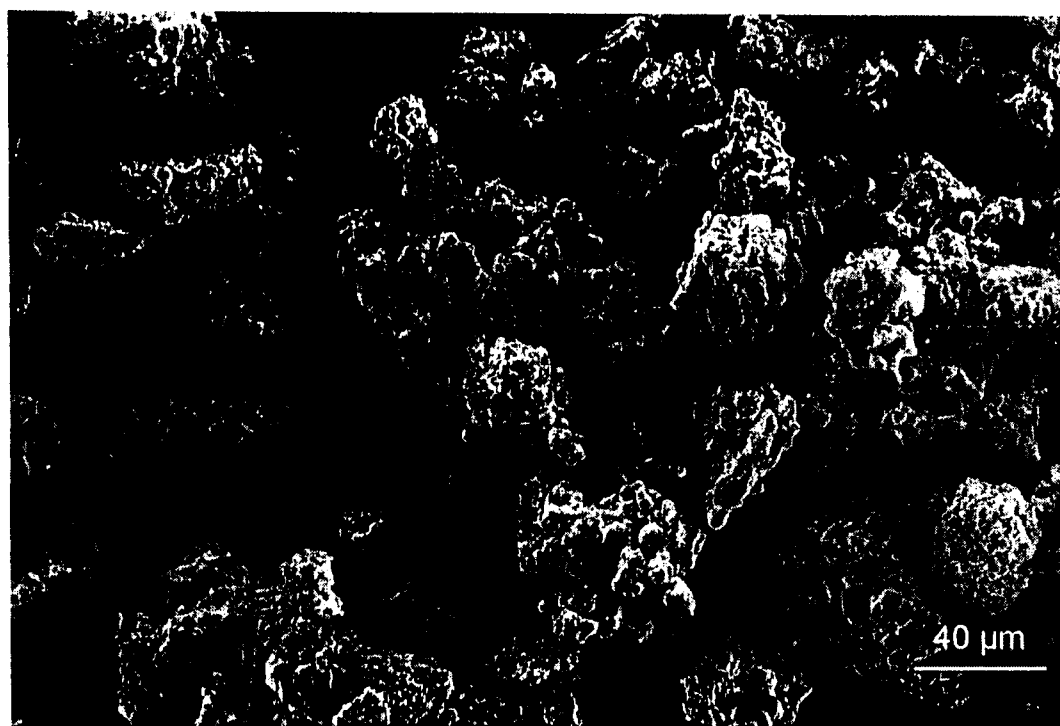
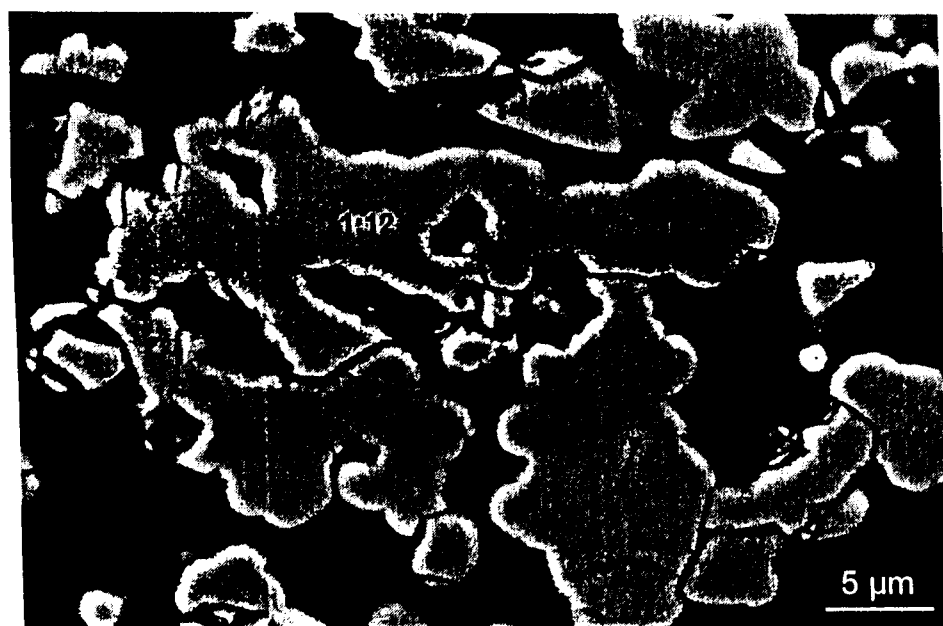
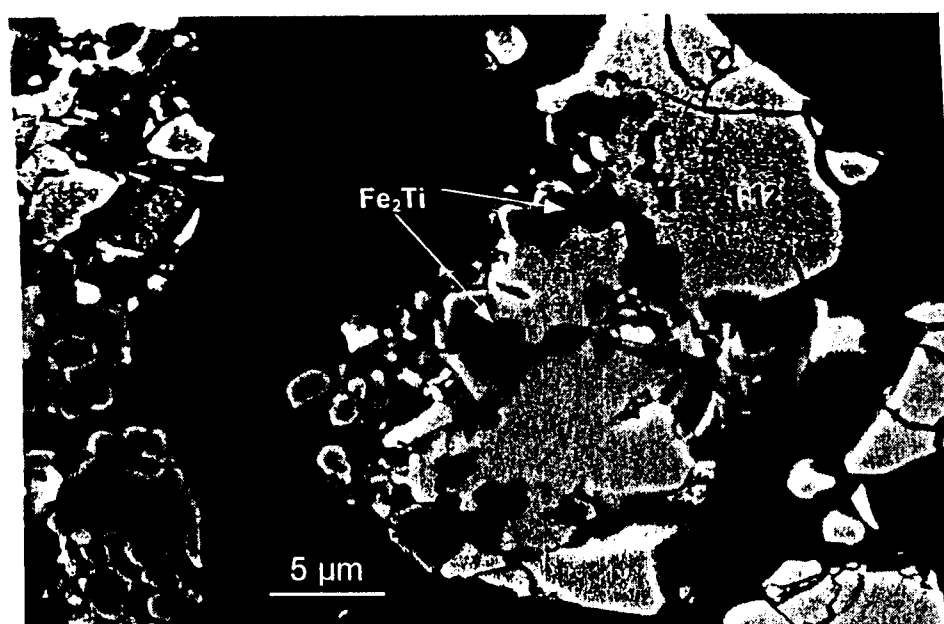


Figura 3.11 - Micrografia do pó da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ obtida nas condições do experimento RDCTi10 (MEV).



(a)



(b)

Figura 3.12 - Imagem de elétrons retro-espalhados de diferentes regiões da liga NdFe₁₁Ti: (a) fase 1:12 (fase cinza) e (b) fases 1:12 (fase cinza) Fe₂Ti (fase cinza escura).

Na tabela 3.10 encontra-se os resultados da análise por EDAX das fases presentes na liga-mãe $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$. Pode-se observar uma variação do percentual atômico dos elementos Fe e Ti. A composição média de Fe e T, na fase 1:12, foi de 84,5 e 7,6 %, respectivamente. A fase de Laves, Fe_2Ti , não é estequiométrica e, o percentual atômico de Fe varia de 64,5 a 71,5 % [83]. Deste modo, o percentual médio atômico encontrado de 69,8 %, encontra-se dentro da faixa de variação prevista na literatura [83].

Tabela 3.10 - Microanálise por energia dispersiva de raios X da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$.

Fases	Nd (% at.)	Fe (% at.)	Ti (% at.)
Nd(Fe,Ti)_{12}	7,9	83,5 - 85,5	8,6 - 6,6
Fe_2Ti	-	67,8 - 71,8	32,2 - 28,2

III.1.5 – Efeito da Variação da Composição na Liga $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ ($x = 1,25$ e $1,5$)

A fim de minimizar a presença das fases Fe- α (majoritária), $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e Mo (não reagido), na liga $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ (RDCMo7), variou-se sua composição. As duas ligas processadas são mais pobres em molibdênio, com composições $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$. Naturalmente, ligas mais ricas em ferro são mais interessantes sob o ponto de vista magnético, uma vez que apresentam temperaturas de Curie (T_c) mais elevadas.

As condições experimentais empregadas nesta etapa foram: i. temperatura de RDC de 950 °C; ii. tempo de reação de 5,0 horas; iii. teor de 40 %, em excesso, de NdCl_3 e iv. taxa de aquecimento > 40 °C/min, que revelaram-se como os melhores parâmetros para a síntese da liga $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ (tabela 2.4 do item II.2).

A análise por difratometria de raios X das amostras das ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ (RDCMo8) e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (RDCMo9), mostrou que essas ligas apresentaram as fases: 1:12 (majoritária), $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, Fe- α e Mo, conforme pode-se observar na figura 3.13a e 3.13b. Na liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, a presença

da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ foi confirmada pela análise termomagnética devido à existência de uma T_c próxima a 70°C [1,13].

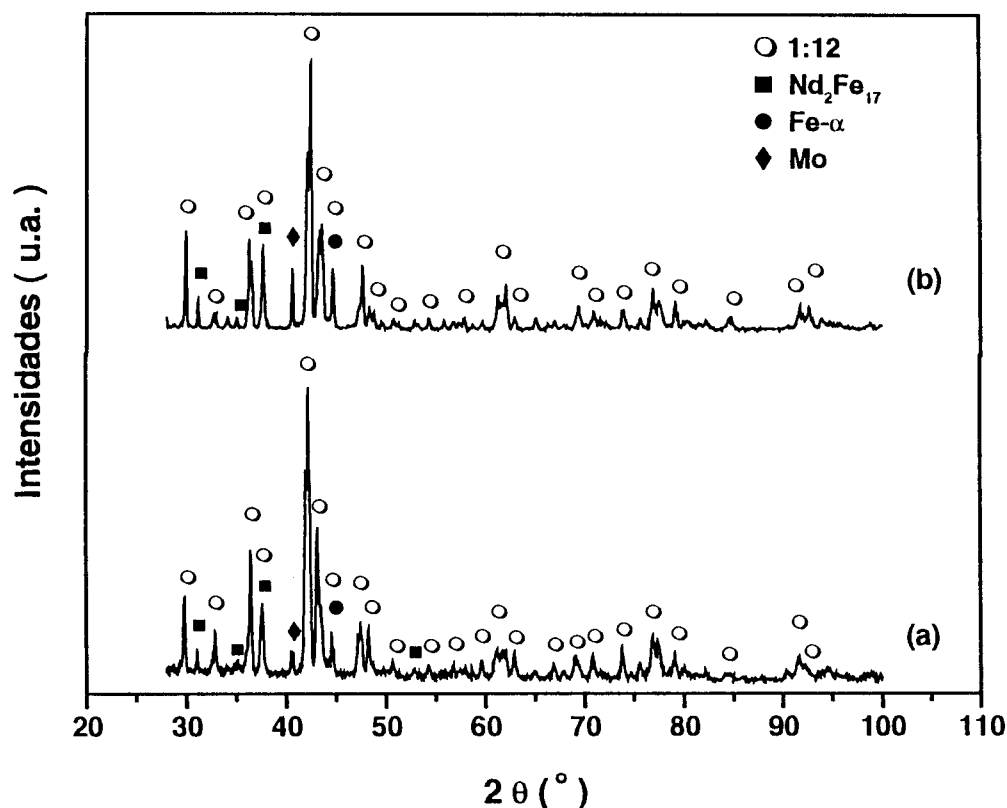


Figura 3.13 - Difractogramas de raios X das ligas: (a) $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e (b) $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$. Radiação $\text{CuK}\alpha$.

Na figura 3.14a e 3.14b pode-se observar os espectros Mössbauer das ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, processadas por RDC, à temperatura ambiente. A análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer das duas ligas estudadas apresentou a fase 1:12 como sendo majoritária (100 %). Não se observou a presença de $\text{Fe-}\alpha$ livre. O limite de detecção do equipamento é de 2 %. Desta forma, fases com percentuais iguais ou menores que 2 % não são detectadas. A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ não foi incluída no ajuste dos espectros, devido à grande complexidade envolvida e ao número excessivo de parâmetros (pelo menos 15 subespectros).

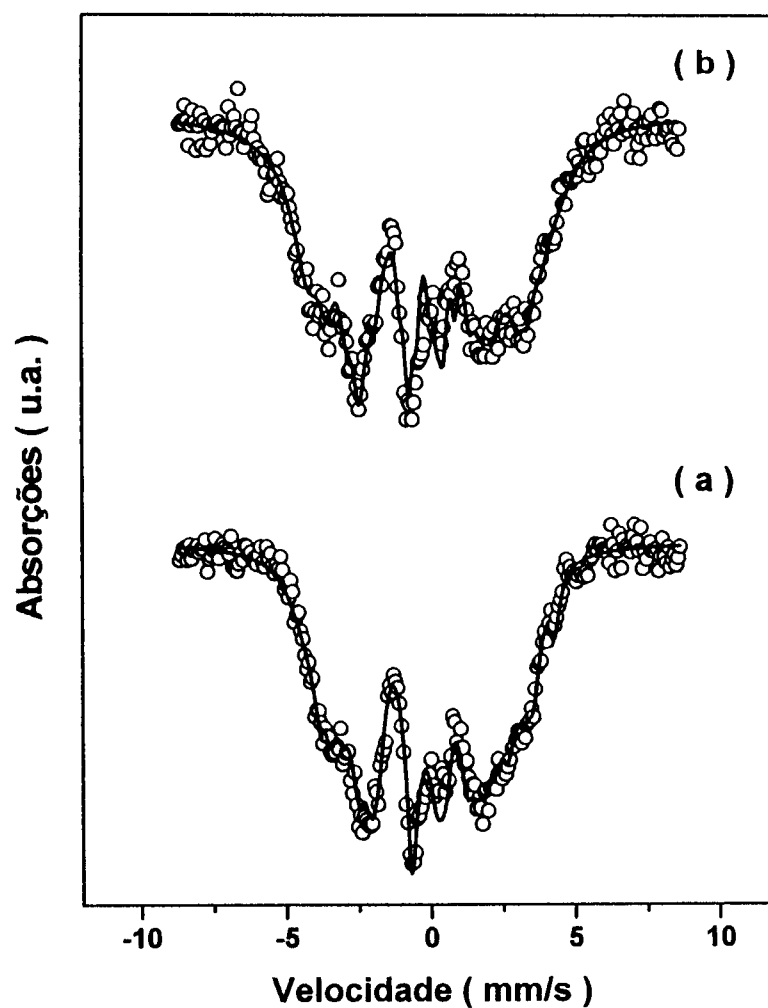
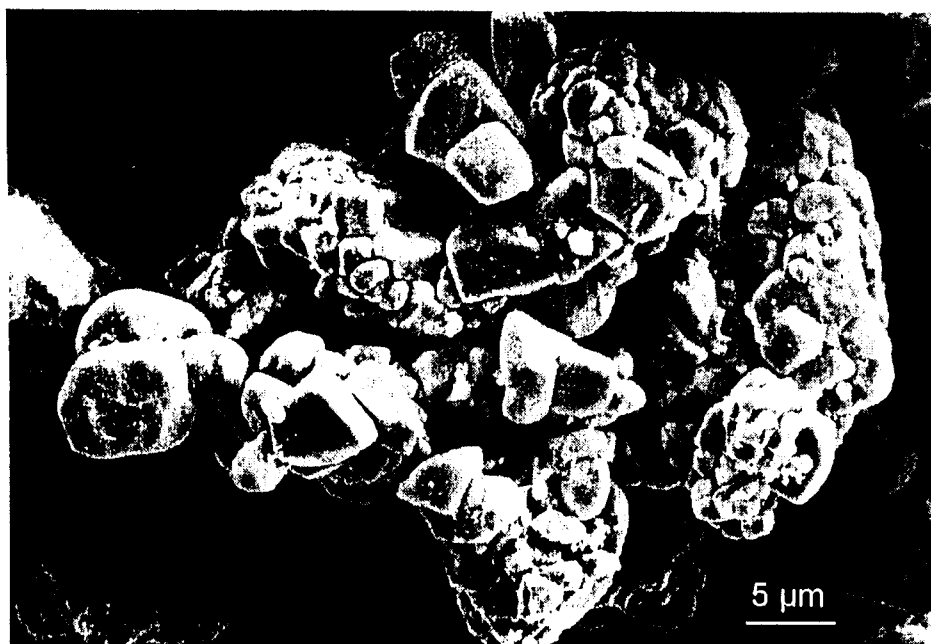


Figura 3.14 - Espectro Mössbauer, à temperatura ambiente, das ligas:
(a) $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ e (b) $\text{NdFe}_{10.75}\text{Mo}_{1.25}$.

O aspecto morfológico do pó das ligas $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ e $\text{NdFe}_{10.75}\text{Mo}_{1.25}$ está apresentado na figura 3.15. A forma é típica de pós processados por RDC, isto é, predominantemente, irregular, com partículas porosas. A natureza magnética desta liga é evidenciada, pois, mesmo após a dispersão das partículas, estas se mantêm unidas devido ao campo magnético interno.



(a)



(b)

Figura 3.15 - Micrografia do pó das ligas: (a) $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e
(b) $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (MEV).

A figura 3.16 apresenta a microestrutura de uma região da secção polida das partículas da liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ (RDCMo8). Pode-se observar a presença de três fases na partícula maior. A fase 1:12 (fase cinza) ocupa quase a totalidade da partícula. As fases, Fe_7Mo_6 (fase cinza clara) e Mo (fase branca), ocorrem na parte interna da partícula. A fase Fe_7Mo_6 apresenta um baixo percentual atômico de neodímio (0,3 %). Isto é um indicador de que neodímio se difunde nas partículas da liga Fe-Mo para a formação, posterior, da liga Nd-Fe-Mo. As demais partículas são constituídas unicamente da fase 1:12. Não foram observadas as fases Fe- α livre e 2:17. Conjuntamente, procedeu-se a microanálise por energia dispersiva de raios X (EDAX) para a identificação da composição química das fases presentes (fase cinza, cinza clara e branca). Os resultados encontram-se na tabela 3.11 .



Figura 3.16 - Imagem de elétrons retro-espalhados da liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$:
(a) fase 1:12 (fase cinza); (b) fase Fe_7Mo_6 (fase cinza clara) e
(c) Mo (fase branca).

Os percentuais atômicos médios dos elementos, Fe e Mo, da fase 1:12, foram 80,8 e 11,4 %, respectivamente. Estes valores estão próximos dos valores do composto intermetálico $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$. Na fase Fe_7Mo_6 , também

conhecida como fase μ , o percentual atômico de Fe varia de 56 a 61 % [84], indicando, também, que esta fase não é estequiométrica.

Tabela 3.11 - Microanálise por energia dispersiva de raios X da liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$.

Fases	Nd (% at.)	Fe (% at.)	Mo (% at.)
Nd(Fe,Mo)_{12}	7,9	79,6 - 81,9	12,5 - 10,2
Fe_7Mo_6	0,3	56,1	43,6
Mo	---	---	100

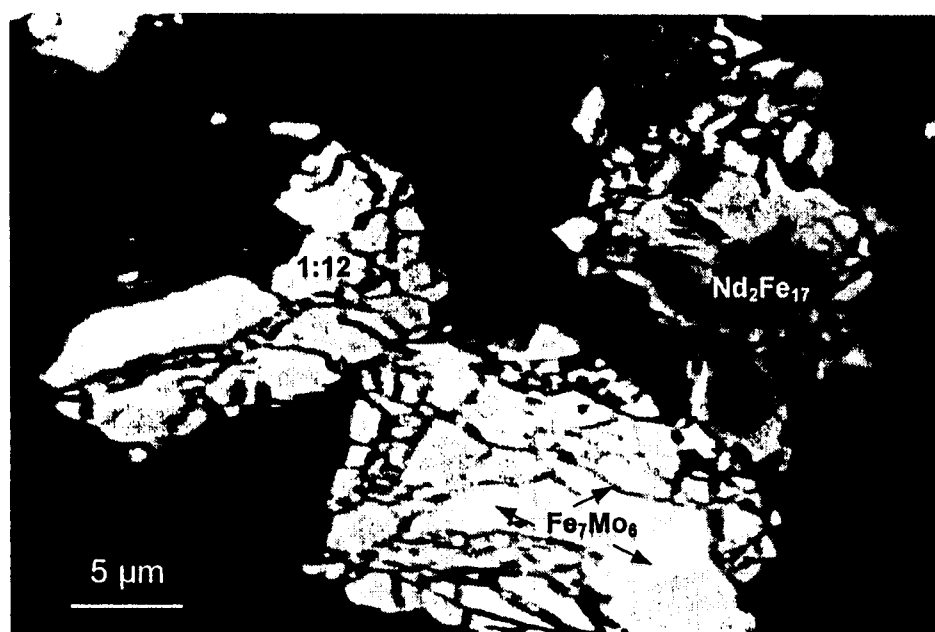
A figura 3.17 apresenta a microestrutura de uma região da secção polida das partículas da liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (RDCMo9). Pode-se observar a presença de duas fases nas partículas maiores, a fase 1:12 (fase cinza) e fase Fe_7Mo_6 (fase cinza clara), figura 3.17a. Nas partículas menores tem-se, somente, a fase 1:12. Encontrou-se, também, algumas partículas que continham as fases 1:12 (fase cinza) e 2:17 (fase cinza escura), conforme pode-se observar na figura 3.17b.

Os resultados da microanálise por energia dispersiva de raios X (EDAX), para a identificação da composição química das fases presentes da liga, $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, encontram-se na tabela 3.12. Os percentuais atômicos médios dos elementos, Fe e Mo, na fase 1:12 foram 82,6 e 9,4 %, respectivamente. Estes valores estão próximos dos valores do composto intermetálico $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$. O percentual atômico de Fe na fase Fe_7Mo_6 (55,8 %) encontra-se próximo à faixa de variação prevista (56 a 61 %) [84]. Os percentuais atômicos médios dos elementos, Nd e Fe, na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ foram 10,9 e 89,1 %, respectivamente.

Assim, passou-se a trabalhar com ligas-mães de composições $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, para a etapa posterior de nitrogenação. O rendimento obtido foi de 94 % para ambas as ligas.



(a)



(b)

Figura 3.17 - Imagem de elétrons retro-espalhados da liga $NdFe_{10,75}Mo_{1,25}$:
(a) fase 1:12 (fase cinza) e fase Fe_7Mo_6 (fase cinza clara); (b) fase 1:12 (fase cinza), fase Fe_7Mo_6 (fase cinza clara) e fase Nd_2Fe_{17} (fase cinza escura).

Tabela 3.12 - Microanálise por energia dispersiva de raios X da liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$.

Fases	Nd (% at.)	Fe (% at.)	Mo (% at.)
Nd(Fe,Mo)_{12}	7,9	81,6 - 83,8	10,5 - 8,3
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	10,9	89,1	---
Fe_7Mo_6	0,4	55,8	43,8
Mo	---	---	100

III.1.6 - Termoanálise

As ligas-mães, $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, foram submetidas a ensaios de ATD para se determinar a temperatura de absorção de nitrogênio e de desproporção. Utilizou-se uma taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera estática de nitrogênio ($P = -0,8$ bar). Adicionalmente, fez-se ensaios de ATG para se avaliar a temperatura na qual as ligas-mães começam a ganhar peso e a quantidade de N_2 absorvida até 600°C . Empregou-se uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de nitrogênio (vazão $50\text{ml}/\text{min}$).

A análise termodiferencial (ATD) referente à amostra de $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ é mostrada na figura 3.18. O primeiro evento significativo é de caráter exotérmico. O pico inicia-se por volta de 234°C e, tem seu máximo de liberação de energia a 318°C , o que permite associá-lo à temperatura de absorção de nitrogênio. O segundo evento, também de caráter exotérmico, inicia-se por volta de 588°C e atinge o seu máximo a 594°C , e se refere à temperatura de desproporção desse composto intermetálico. Fujii et al. observaram que, no composto $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, o segundo pico de caráter exotérmico, associado ao desproporcionamento da liga, ocorreu a 577°C [85]. Isto confirma que, os estágios de formação desse composto modificado intersticialmente pela inserção de nitrogênio (T_1), e, de sua desproporção (T_2), ocorrem, quase simultaneamente, uma vez que as temperaturas relacionadas a estes eventos

são, relativamente, próximas. Desta forma, a faixa de temperatura adequada para formar o composto $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_y$, sem a desproporção, acentuada, do mesmo, varia de 318 a 500 °C.

A análise termogravimétrica (ATG) referente à amostra $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ é mostrada na figura 3.19. A temperatura de absorção de nitrogênio é 315 °C, pois neste ponto a curva termogravimétrica sofre uma inflexão devido ao ganho de massa. O ganho de massa total, de 20 a 600 °C, foi de 10,7 %. Provavelmente, esse ganho elevado de massa deve-se, não só, a inserção de nitrogênio nos interstícios, como, também, nos contornos de grãos, e, na formação de nitretos de neodímio e de ferro.

A análise termodiferencial referente à amostra de $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ é mostrada na figura 3.20. O primeiro evento significativo é de caráter exotérmico. O pico tem seu máximo de liberação de energia a 311 °C, o que permite associá-lo à temperatura de absorção de nitrogênio. O segundo evento, também de caráter exotérmico, inicia-se por volta de 569 °C, e, atinge o seu máximo a 590 °C, o que permite associá-lo ao efeito de desproporcionamento desse composto intermetálico. Assim, a faixa de temperatura para nitrogenar essa liga-mãe varia de 311 a 500 °C.

A análise termogravimétrica referente à amostra $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ é mostrada na figura 3.21. A temperatura de absorção de nitrogênio é 300 °C, pois neste ponto a curva termogravimétrica sofre uma inflexão devido ao ganho de massa. O ganho de massa total, de 20 a 600 °C, foi de 10,8 %. Novamente, pode-se considerar, não só, a introdução intersticial de nitrogênio, como, também nos contornos de grãos, e, a formação de nitretos de neodímio e de ferro, para justificar, o elevado ganho de massa, obtido neste ensaio.

Os resultados da análise termodiferencial e termogravimétrica referentes à amostra da liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ foram similares aos da liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, descrito, anteriormente.

Desta forma, procurou-se trabalhar a temperaturas às quais, o efeito da desproporção fosse minimizado. O estudo de nitrogenação das ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, está descrito no item III.2.

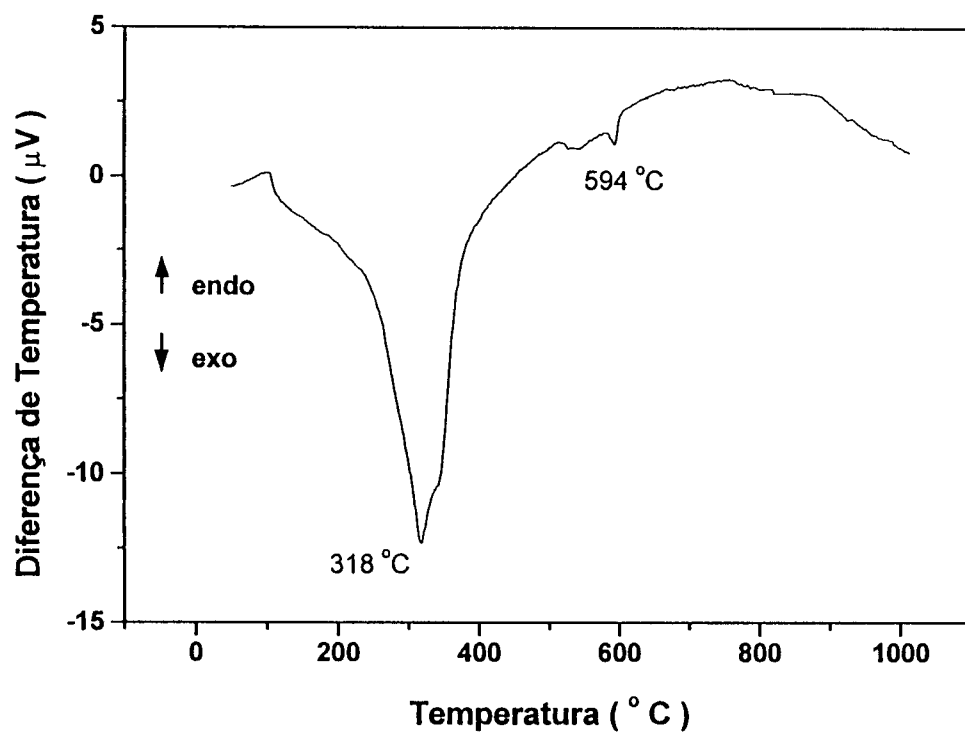


Figura 3.18 - Curva termodiferencial (ATD) da amostra $NdFe_{11}Ti$.

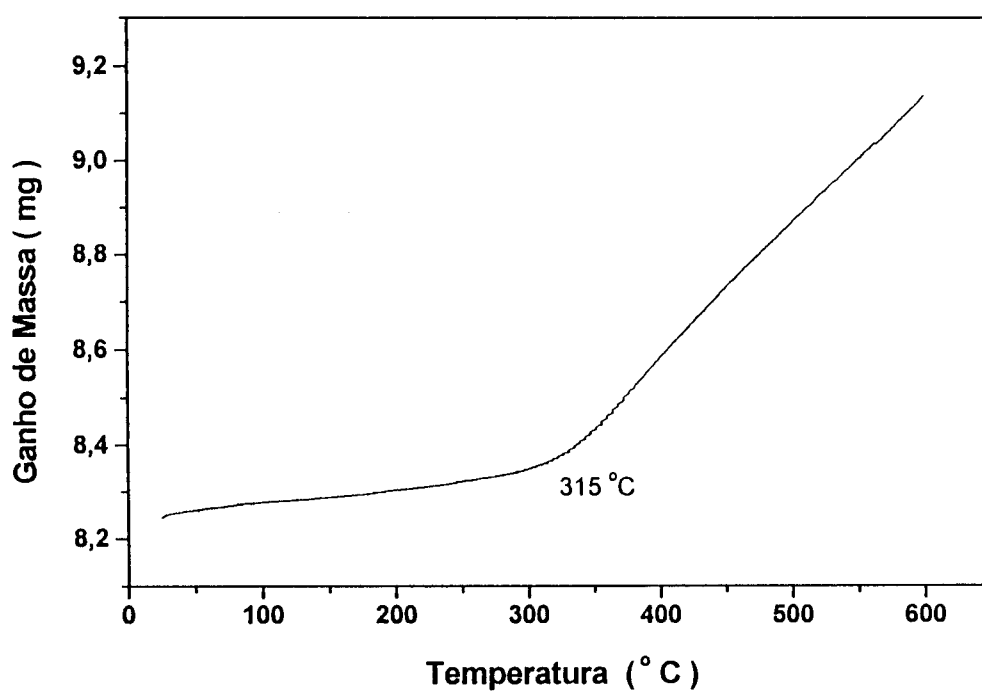


Figura 3.19 - Curva termogravimétrica (ATG) da amostra $NdFe_{11}Ti$.

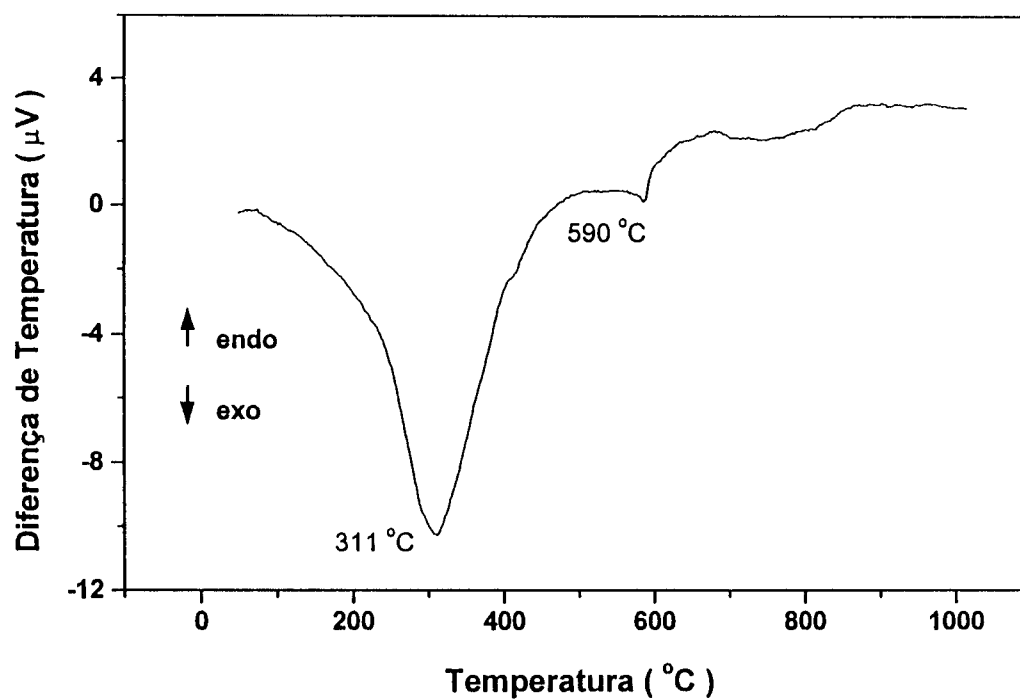


Figura 3.20 - Curva termodiferencial (ATD) da amostra $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$.

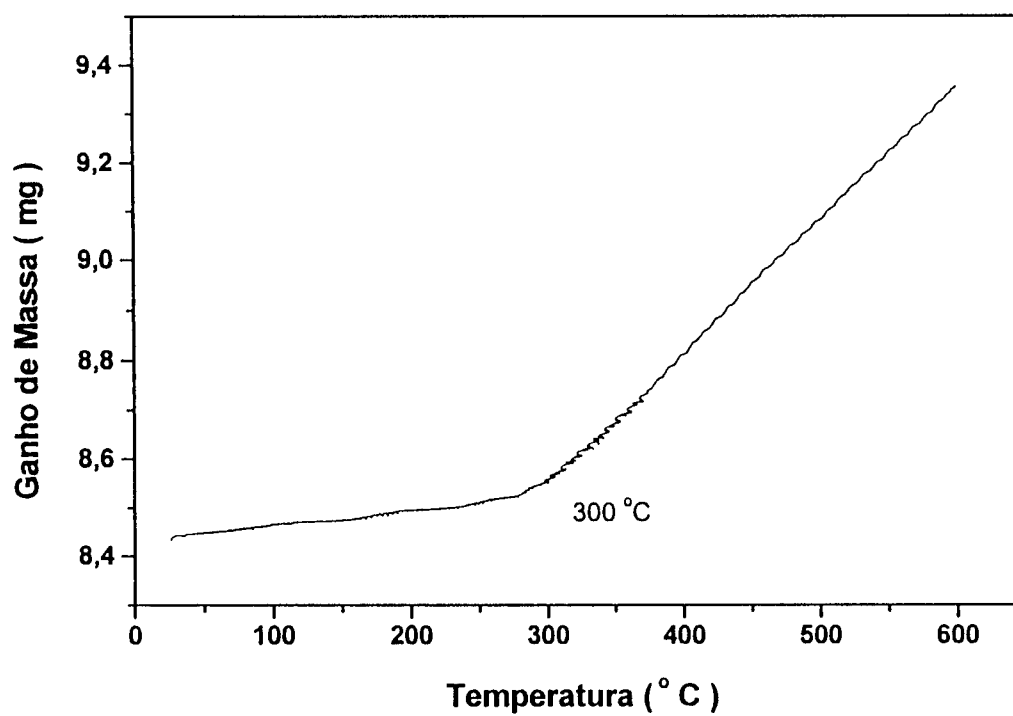


Figura 3.21 - Curva termogravimétrica (ATG) da amostra $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$.

III.1.7 - Estudo de Moagem

Inicialmente, as ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ e $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, foram submetidas à moagem em moinho planetário de alta energia com velocidade de 1000 rpm por tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. Este estudo teve por intuito estabelecer o tempo necessário para obtenção de pós na faixa granulométrica de 10 a 30 μm , para a etapa posterior de nitrogenação. Convém salientar que, não existe na literatura um consenso, no que concerne, ao tamanho médio de partícula adequado, para a nitrogenação destes compostos intermetálicos [17,41]. Entretanto, a redução visa a melhora da cinética de reação na etapa de nitrogenação. Observou-se que, a eficiência de moagem decai com o tempo, isto é, a maior redução do tamanho médio de partícula, dá-se nos primeiros 15 minutos, conforme pode-se observar no gráfico da fração acumulada em função do tamanho de partícula (figura 3.22). Porém, para ter-se pós na faixa granulométrica desejada, deve-se moê-los por, pelo menos, 60 minutos.

Na tabela 3.13 são comparados, o tamanho médio de partícula e o teor de oxigênio, dos pós das ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, como preparados e moídos por 60 minutos. A distribuição de tamanho e o tamanho médio de partícula, dos pós das ligas-mães foram determinados por espalhamento laser e o teor de oxigênio por infravermelho.

A análise do teor de oxigênio das ligas-mães como preparadas e moídas por 60 minutos, mostrou um pequeno aumento após a moagem, não superior a 0,3% em peso. Na liga-mãe 1:12 com titânio, o aumento do teor de O_2 foi de 0,3 % e nas ligas-mães 1:12 com molibdênio, de 0,2 %. Hu et al. obtiveram teores de oxigênio de 0,5 e 0,7 % para as ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, processadas por fusão a arco e moídas por 100 minutos em moinhos de bolas, respectivamente [86]. Isto mostra que, não ocorreu uma oxidação acentuada dos pós das ligas-mães moídos por 60 minutos, e, portanto, podem ser utilizados para a etapa de nitrogenação. Convém salientar que, esta análise foi feita imediatamente após a moagem e posterior decapagem dos pós.

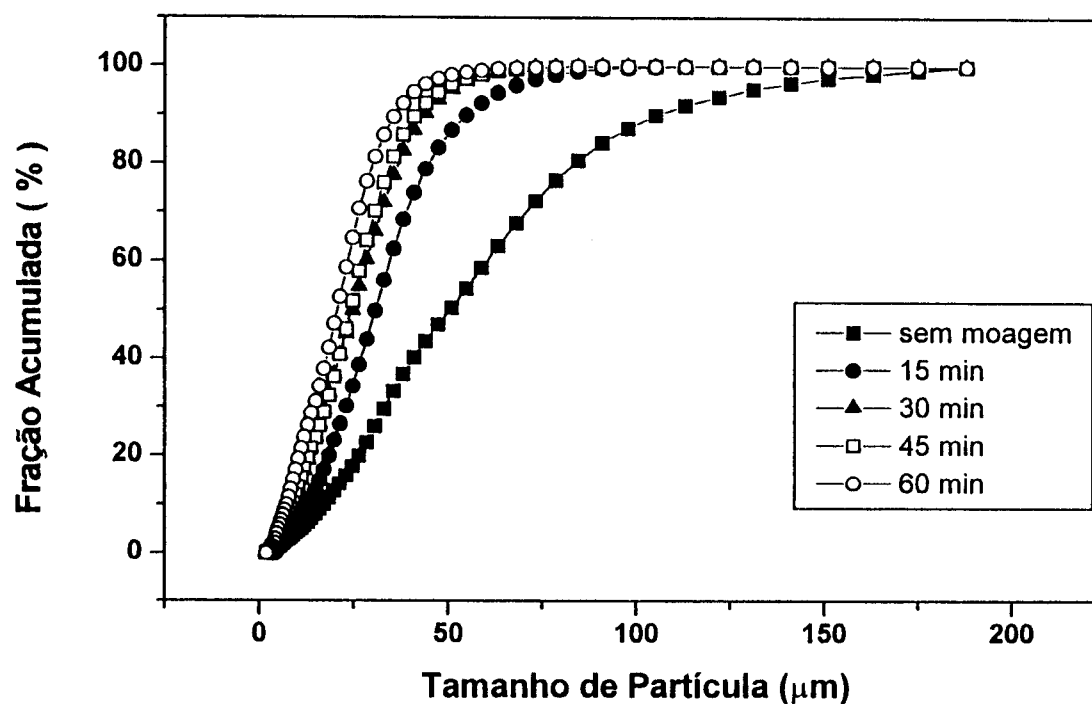


Figura 3.22 - Distribuição granulométrica de partículas da liga-mãe $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$.

Tabela 3.13 - Tamanho médio de partícula e teor de O_2 dos pós das ligas-mães, como preparadas e moídas por 60 minutos.

Liga-Mãe	Tamanho Médio (μm)	Teor de O_2 (% peso)
$\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$	56,9	0,4
$\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (moída)	21,3	0,7
$\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,6}$	81,9	0,4
$\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ (moída)	21,7	0,6
$\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$	64,4	0,5
$\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (moída)	19,2	0,7

Na figura 3.23 pode-se observar as micrografias, obtidas por MEV, das ligas-mães 1:12 com titânio e molibdênio, como preparadas e moídas por 60 minutos.

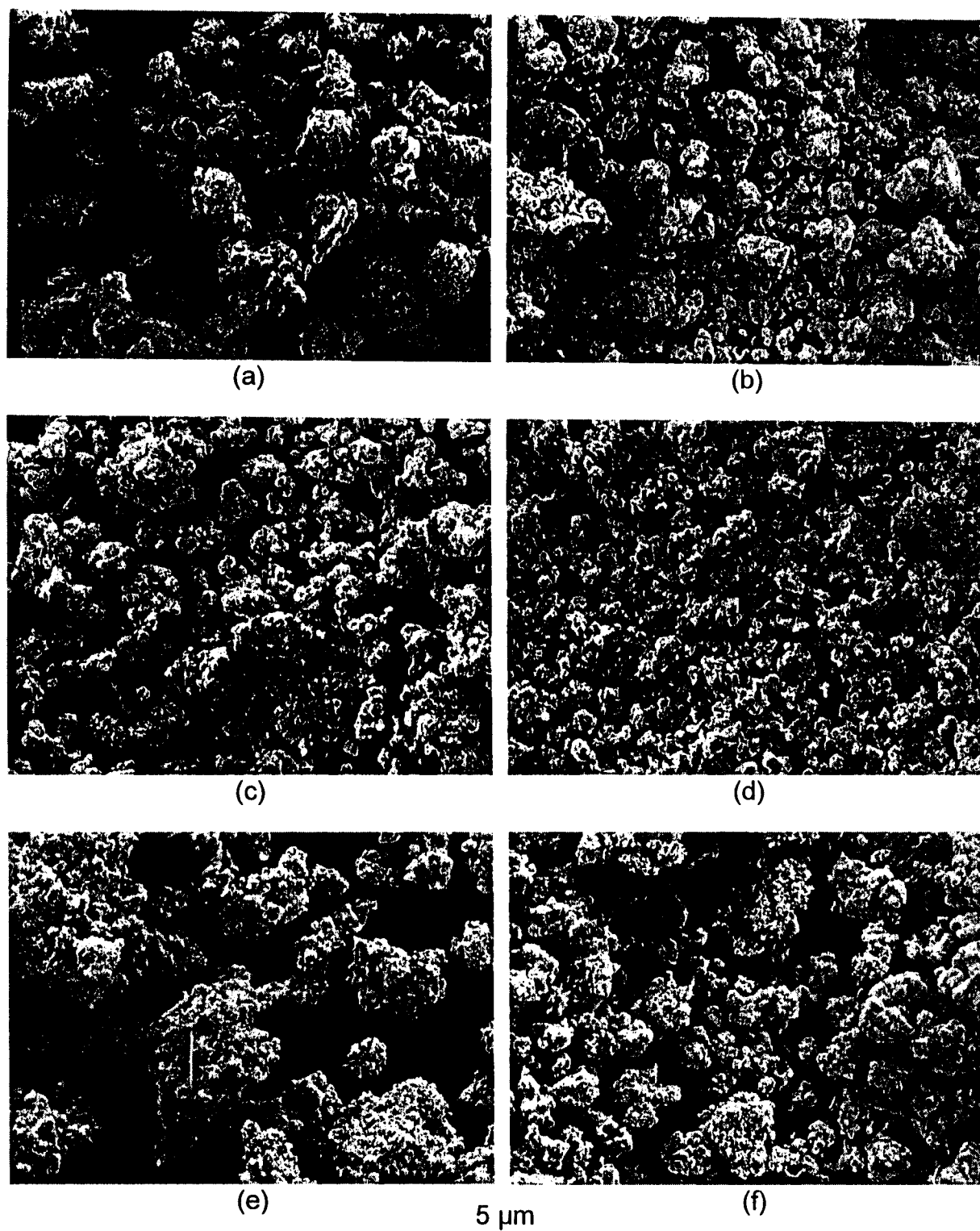


Figura 3.23 - Micrografia do pó das ligas: (a) $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$; (b) $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ - moída; (c) $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$; (d) $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ - moída; (e) $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ e (f) $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ - moída.

III.2 - Estudo de Nitrogenação

Na parte anterior (III.1) foram abordados os aspectos relativos à síntese das ligas-mães, $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, por RDC. Nesta parte, encontram-se os resultados de nitrogenação dessas ligas via reação gás-sólido, com N_2 e via reação química com NaN_3 . Primeiramente, procedeu-se ao estudo de nitrogenação das ligas-mães como preparadas (sem moagem), pelos dois processos. Em seguida, estudou-se o efeito da diminuição dos tamanhos de partícula na nitrogenação por reação química com NaN_3 .

III.2.1 - Nitrogenação via Reação Gás-Sólido com N_2 das Ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, sem moagem

Nesta etapa as ligas-mães, $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (RDCTi10), $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ (RDCMo9) e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (RDCMo10), foram submetidas a nitrogenação via gás-sólido com N_2 . Nas tabelas 2.5 e 2.6 encontram-se as diferentes condições experimentais para obtenção de ligas nitrogenadas. Os pós das ligas-mães somente foram peneirados em malha 200 # com o intuito de melhorar a cinética de reação, uma vez que a área de superfície específica aumenta com a diminuição do tamanho de partícula e melhora a eficácia da nitrogenação.

Primeiramente, submeteu-se a liga-mãe $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (RDCTi10) à nitrogenação via reação gás-sólido com N_2 por 2 h a 450°C (Ti10N1). Observou-se um deslocamento das linhas de difração da fase 1:12, para ângulos menores, o que indica a expansão da célula unitária causada pela absorção de nitrogênio (tabela 3.14). Entretanto, observa-se um aumento considerável da fase Fe- α . Provavelmente, a 450°C ocorreram, simultaneamente, o fenômeno de formação da solução sólida (liga + N) e o de desproporção (decomposição). Para tentar diminuir essa possibilidade, passou-se a nitrogenar as ligas-mães à temperatura de 400°C .

Nos experimentos Ti10N2, Ti10N3 e Ti10N4, a liga-mãe $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ foi nitrogenada a 400°C por 2, 3 e 4 h reação. Observou-se em todos os experimentos o aumento de volume da célula unitária (tabela 3.14). A amostra

da liga nitrogenada por 4 h a 400 °C, apresentou um aumento de volume de 2,3 %. Entretanto, as temperaturas de Curie (T_c) dessas amostras estão muito abaixo do valor encontrado na literatura (450 °C) [1].

Tabela 3.14 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária (V), temperatura de Curie (T_c) e variação da temperatura de Curie (ΔT_c) da liga-mãe $NdFe_{11}Ti$, submetida a diferentes condições de nitrogenação (a linha sombreada destaca as propriedades da liga-mãe, não nitrogenada).

LIGA	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ΔV (%)	T_c (°C)	ΔT_c (°C)
$NdFe_{11}Ti$	8,55	4,77	354,15		151	
Ti10N1 (450 °C-2h)	8,60	4,79	354,27	0,9	198	47
Ti10N2 (400 °C-2h)	8,58	4,79	352,62	0,4	155	4
Ti10N3 (400 °C-3h)	8,61	4,79	355,09	1,1	200	49
Ti10N4 (400 °C-4h)	8,64	4,81	359,07	2,3	254	103

Na figura 3.24 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras, como preparadas e nitrogenadas por 3 e 4 h a 400 °C. Apesar do deslocamento das linhas de difração, há um aumento considerável da intensidade relativa correspondente ao pico da fase $Fe-\alpha$ ($2\theta = 44,76^\circ$). Isto indica que à temperatura empregada, ainda ocorre a competição entre a formação da solução sólida e o desproporcionamento da liga em R-N e $Fe-\alpha$. Portanto, menores temperaturas devem ser empregadas para a nitrogenação via gás-sólido da liga-mãe $NdFe_{11}Ti$.

A liga-mãe $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$, obtida segundo as condições do experimento RDCMo9, apresentou a fase 1:12, como majoritária, e, por essa razão, foi submetida a tratamentos de nitrogenação via reação gás-sólido, com N_2 , a 350 °C por tempos de 1, 2 e 3 horas de reação, sem prévia moagem.

Os resultados obtidos revelaram que, a nitrogenação dessas amostras não foi efetiva, uma vez que a T_c da amostra nitrogenada por 3 horas a 350 °C foi de 158 °C, praticamente igual à da amostra sem nitrogenar (151 °C). Novos experimentos foram feitos com tempos mais longos, de 6 e 20 horas, entretanto, os resultados não foram significativamente melhores, pois não se

teve um aumento significativo da temperatura de Curie, conforme pode-se observar na tabela 3.15. As T_c encontradas estão muito abaixo dos valores encontrados na literatura ($T_c = 311$ a 362 °C) [1,86].

Tabela 3.15 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária, temperatura de Curie (T_c) e variação da temperatura de Curie (ΔT_c) das ligas-mães $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$ e $NdFe_{10,75}Mo_{1,25}$, submetidas a diferentes condições de nitrogação (as linhas sombreadas correspondem às ligas-mães de cada série, não nitrogenadas, respectivamente).

LIGA	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ΔV (%)	T_c (°C)	ΔT_c (°C)
Mo9 (7/Nb)	8,62	4,81	357,40		163	
Mo9N1 (350 °C-1h)	8,63	4,82	358,98	0,4	163	-
Mo9N2 (350 °C-2h)	8,63	4,82	358,98	0,4	167	3
Mo9N3 (350 °C-3h)	8,64	4,83	360,56	0,9	170	7
Mo9N4 (350 °C-6h)	8,65	4,84	362,14	1,3	183	20
Mo9N5 (350 °C-20h)	8,65	4,86	363,64	1,7	210	47
Mo10 (6/Nb)	8,60	4,78	355,53		169	
Mo10N1 (350 °C-3h)	8,62	4,78	355,18	0,5	175	6
Mo10N2 (350 °C-6h)	8,63	4,80	357,49	1,1	185	16
Mo10N3 (350 °C-12h)	8,63	4,81	358,23	1,4	200	31

Na figura 3.25 pode-se observar os difratogramas de raios X das amostras tratadas a 350 °C por 3, 6 e 20 h. Em todos os tratamentos têm-se o deslocamento das linhas de difração, indicando a entrada de nitrogênio. Porém, na amostra tratada por 20 h, observa-se o fenômeno da desproporção sobrepôs ao da formação da solução sólida, indicada pela redução da intensidade relativa dos picos da fase 1:12 em relação aos da fase Fe- α . Isto indica que, menores tempos de nitrogação devem ser empregados no processo de nitrogação via gás-sólido da liga-mãe, $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$.

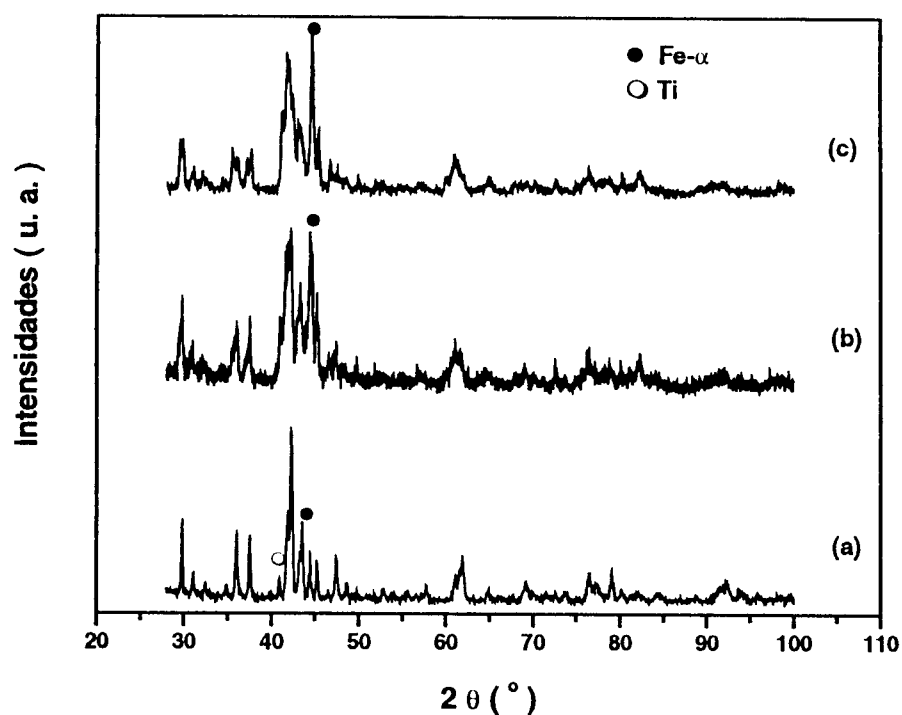


Figura 3.24 - Difratomogramas de raios X da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$: (a) como preparada; (b) nitrogenada a 400 °C por 3 h e (c) nitrogenada a 400 °C por 4 h.

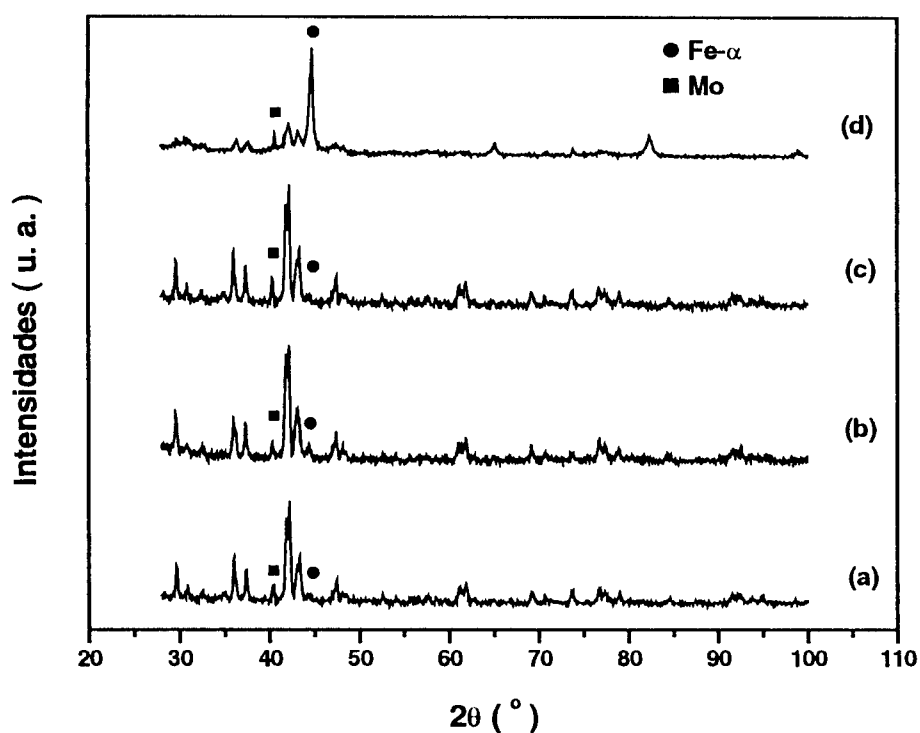


Figura 3.25 - Difratomogramas de raios X da liga $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$: (a) como preparada; (b) nitrogenada a 350 °C por 3 h; (c) nitrogenada a 350 °C por 6 h e (d) nitrogenada a 350 °C por 20 h.

Resultados semelhantes foram obtidos para a liga-mãe $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (RDCMo10). Na tabela 3.15 pode-se observar que, apesar do aumento do volume da célula unitária, as T_c obtidas estão muito abaixo dos valores encontrados na literatura, para a liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ nitrogenada (339°C e 377°C) [36,86]. A T_c da amostra nitrogenada por 12 h foi de 200°C enquanto que, da liga-mãe foi de 169°C .

Assim, devido aos resultados pouco promissores obtidos, abandonou-se o processo de nitrogação via gás-sólido com N_2 e passou-se a trabalhar com a nitrogação via reação química com NaN_3 .

III.2.2 - Nitrogação via Reação Química com NaN_3 das ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, sem moagem e moídas

Com a experiência adquirida na nitrogação via gás-sólido passou-se a estudar a influência da temperatura e do tempo de reação nas características finais do composto formado pela reação química com NaN_3 . Para isto, empregou-se as temperaturas de 330°C e 450°C e tempos de 6, 12 e 20 h de reação.

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos, esta análise será feita em duas partes. Primeiramente, será abordada a influência das principais variáveis de processo de nitrogação da liga-mãe $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (III.2.2.1), por reação química, tais como: temperatura de reação; tempo de reação e efeito da redução do tamanho de partícula. Na segunda parte, proceder-se-á ao mesmo estudo no que tange à influência das principais variáveis de processo de nitrogação das ligas-mães $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (III.2.2.2).

III.2.2.1 - Nitrogação via Reação Química com NaN_3 da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$

Preliminarmente, estudou-se a influência do percentual molar do azoteto de sódio (NaN_3) sobre a nitrogação da liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (RDCTi10). Os percentuais molares do composto NaN_3 investigados foram 1/2, 1/3 e 1. As amostras foram nitrogenadas a 330°C por 6 h de reação. As análises por difratometria de raios X mostraram que o melhor percentual molar é de 1, pois

observou-se um maior deslocamento das linhas de difração para ângulos menores e, conseqüentemente, o maior aumento volumétrico ($\Delta V = 0,8 \%$) com relação à liga-mãe. Assim, submeteu-se a liga-mãe $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ (RDCTi10), como preparada e moída, à etapa de nitrogenação via reação química com NaN_3 . Empregou-se duas temperaturas de reação, 330 e 450 °C, e três tempos de reação, 6, 12 e 20 h. Nas tabelas 2.7 e 2.9 (II.2) encontram-se discriminadas as diferentes condições experimentais empregadas para a nitrogenação desta liga-mãe.

As temperaturas de Curie (T_c) e os parâmetros de rede, da série nitrogenada a 330 °C por 6, 12 e 20 h, encontram-se na tabela 3.16. Em todos os casos estudados, observou-se a expansão volumétrica da célula unitária e o aumento de T_c , devido à entrada de nitrogênio. Analisando, primeiramente, as ligas-mães nitrogenadas como preparadas (sem moagem), constata-se que a amostra reagida por 20 h a 330 °C (Ti203) apresenta T_c de 439 °C, elevada se comparada aos experimentos realizados anteriormente, por nitrogenação via reação gás-sólido com N_2 . Entretanto, este valor ainda está abaixo do encontrado na literatura (450 °C) [1,67].

As ligas-mães moídas e nitrogenadas, da série 330 °C, apresentaram temperaturas de Curie e expansões volumétricas maiores do que as da série 330 °C, sem moagem (tabela 3.16). Este comportamento era esperado, uma vez que a redução do tamanho de partícula facilita a reação de nitrogenação em razão do aumento da área de superfície e, por conseguinte, melhora da cinética de reação, conforme discutido no item 1.3. Porém, o efeito da desproporção da liga, nas amostras moídas e nitrogenadas, é mais pronunciado, pois, há um aumento da fase Fe- α , conforme pode ser observado nos difratogramas de raios X da figura 3.26b e 3.26c. A liga moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h (Ti203m) apresentou T_c (442 °C), próxima à encontrada na literatura [1,67].

A análise por espectroscopia Mössbauer da liga moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h (Ti203m), confirmou os resultados obtidos por difratometria de raios X, isto é, o aumento da fase Fe- α com relação à liga-mãe (figura 3.26c). Também, tem-se o aumento do campo hiperfino médio da fase 1:12 ($B_{HF} = 27,7$ T) em relação ao da liga-mãe ($B_{HF} = 21,1$ T). Isto, vem confirmar que, a entrada de nitrogênio melhora as propriedades magnéticas deste intermetálico, conforme pode ser visto na tabela 3.17. O ajuste do espectro da amostra obtida segundo as condições do experimento Ti203m foi feito sem a introdução do dubleto correspondente à fase Fe₂Ti. Na liga-mãe o percentual da fase de Laves foi de 5,1 %.

Tabela 3.16 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária (V), variação do volume (ΔV), temperatura de Curie (T_c) e variação da temperatura de Curie (ΔT_c), da liga-mãe NdFe₁₁Ti, submetida a diferentes condições de nitrogenação (as linhas sombreadas indicam o início das séries 330 e 450 °C).

LIGA	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ΔV (%)	T_c (°C)	ΔT_c (°C)
Ti10 (s/N ₂)	8,58	4,77	351,15	-	151	-
Série 330 °C						
Ti063 (6h)	8,61	4,78	354,35	0,9	168	17
Ti063m (6h-moída)	8,62	4,79	355,92	1,4	179	28
Ti123 (12h)	8,69	4,85	366,25	4,3	206	55
Ti123m (12h-moída)	8,71	4,86	368,70	5,0	221	70
Ti203 (20h)	8,75	4,87	372,86	6,2	439	288
Ti203m (20h-moída)	8,75	4,88	373,62	6,4	442	291
Série 450 °C						
Ti064 (6h)	8,72	4,86	369,54	5,2	345	194
Ti064m (6h-moída)	8,75	4,87	372,86	6,2	434	283
Ti124 (12h)	8,75	4,87	372,85	6,2	450	299
Ti124m (12h-moída)	8,77	4,88	375,34	6,9	452	301
Ti204 (20h)	8,76	4,87	373,71	6,4	452	301
Ti204m (20h-moída)	8,79	4,88	377,05	7,4	454	303

As T_c e os parâmetros de rede da série nitrogenada a 450 °C por 6,12 e 20 h (tabela 3.16), mostraram que o aumento da temperatura de reação facilitou a entrada de nitrogênio nestes intermetálicos, e, conseqüentemente, melhores temperaturas de Curie (T_c) foram obtidas. A liga nitrogenada por 12 h a 450 °C (Ti124) apresentou a mesma T_c encontrada na literatura de 450 °C [1,67]. Curiosamente, a redução do tamanho de partícula não provocou um aumento acentuado de T_c , apesar das maiores expansões volumétricas das amostras provenientes da série 450 °C moídas. Adicionalmente, observou-se que, as ligas tratadas por 20 h a 450 °C, sem moagem e moídas, apresentaram percentuais maiores de Fe- α do que as da série 330 °C (tabela 3.17). Isto indica uma competição entre os fenômenos de entrada de nitrogênio e de desproporcionamento da liga devido aos aumentos da temperatura e tempo de reação, e redução do tamanho de partícula. O efeito de desproporcionamento é mais acentuado nas ligas moídas e nitrogenadas tanto na série 450 °C como na série 330 °C. Na tabela 3.17 pode-se observar que a liga moída e nitrogenada por 20 h a 450 °C (Ti204) apresenta percentual um pouco maior da fase Fe- α do que a liga nitrogenada por 20 h a 450 °C (Ti204m). A liga-mãe apresentou um campo hiperfino médio da fase 1:12 próximo do encontrado na literatura (21,5 T) [18]. As amostras nitrogenadas apresentaram campos hiperfinos médios da fase 1:12 maiores do que a liga-mãe. Os espectros Mössbauer destas ligas nitrogenadas foram ajustados sem a introdução da fase Fe₂Ti e, encontram-se na figura 3.27c e 3.27d.

A percentagem em peso de nitrogênio nas amostras que apresentaram melhores T_c encontra-se na tabela 3.17. Pode-se observar que o teor de nitrogênio é maior na ligas nitrogenadas a 450 °C. Isto indica que o aumento da temperatura favorece a cinética de nitrogação e, a redução do tamanho de partícula, facilita ainda mais a entrada de nitrogênio.

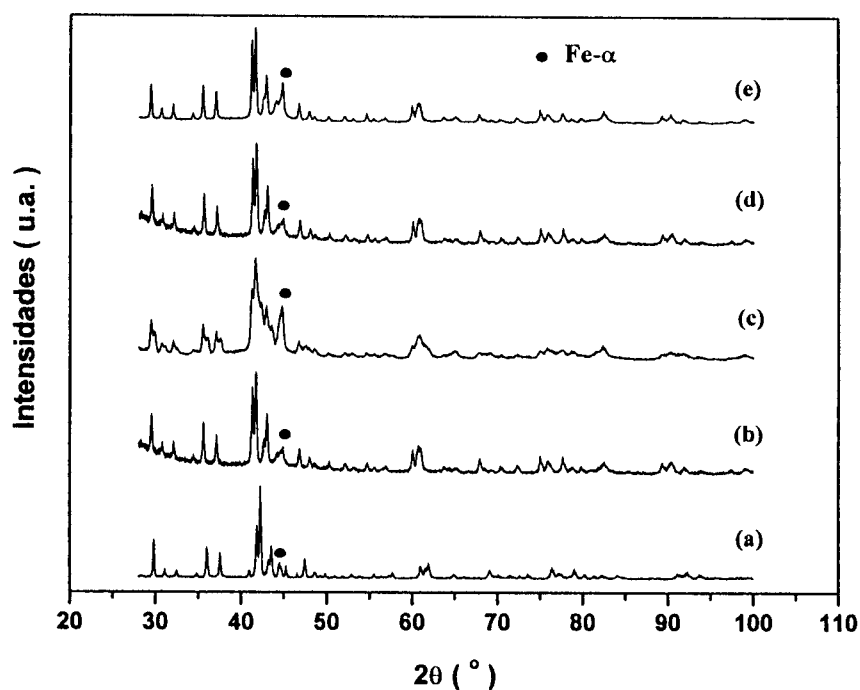


Figura 3.26 - Difrátogramas de raios X para a liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$: (a) como preparada; (b) nitrogenada a 330 °C por 20 h; (c) moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h; (d) nitrogenada a 450 °C por 20 h e (e) moída e nitrogenada a 450 °C por 20 h.

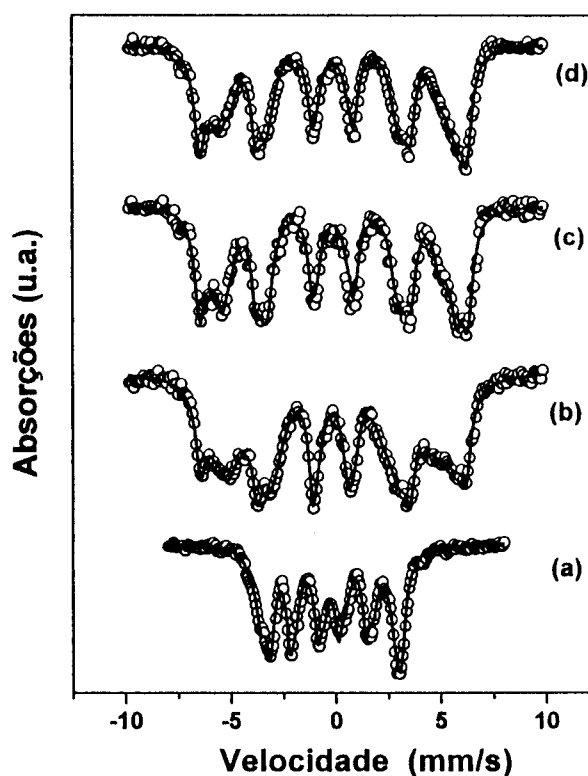


Figura 3.27 - Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para a liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$: (a) como preparada; (b) moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h; (c) nitrogenada a 450 °C por 20 h e (d) moída e nitrogenada a 450 °C por 20 h.

Tabela 3.17 - Análise quantitativa do percentual de fases, campos hiperfinos médios da fase 1:12 (B_{HF}) e teor de N da liga $NdFe_{11}Ti$, como preparada e nitrogenada em diferentes condições.

LIGA	Fase 1:12 (%)	Fe- α (%)	B_{HF} (T)	N (% peso)
Ti10 (s/N ₂)	92,7	2,2	21,7	0,02
Ti203m	90,3	9,7	27,7	1,34
Ti204	63,7	36,3	29,6	1,54
Ti204m	60,5	39,5	29,5	1,81

As curvas termomagnéticas da liga-mãe $NdFe_{11}Ti$ (RDCTi10), da liga $NdFe_{11}Ti$ nitrogenada a 450 °C por 20 h e da liga $NdFe_{11}Ti$ moída e nitrogenada a 450 °C por 20 h encontram-se na figura 3.28. A temperatura de Curie é indicada pela inflexão da curva de σ vs. T. Os aumentos de T_c e da magnetização de saturação (σ), confirmam a entrada de nitrogênio na liga-mãe $NdFe_{11}Ti$, e a melhora das propriedades magnéticas.

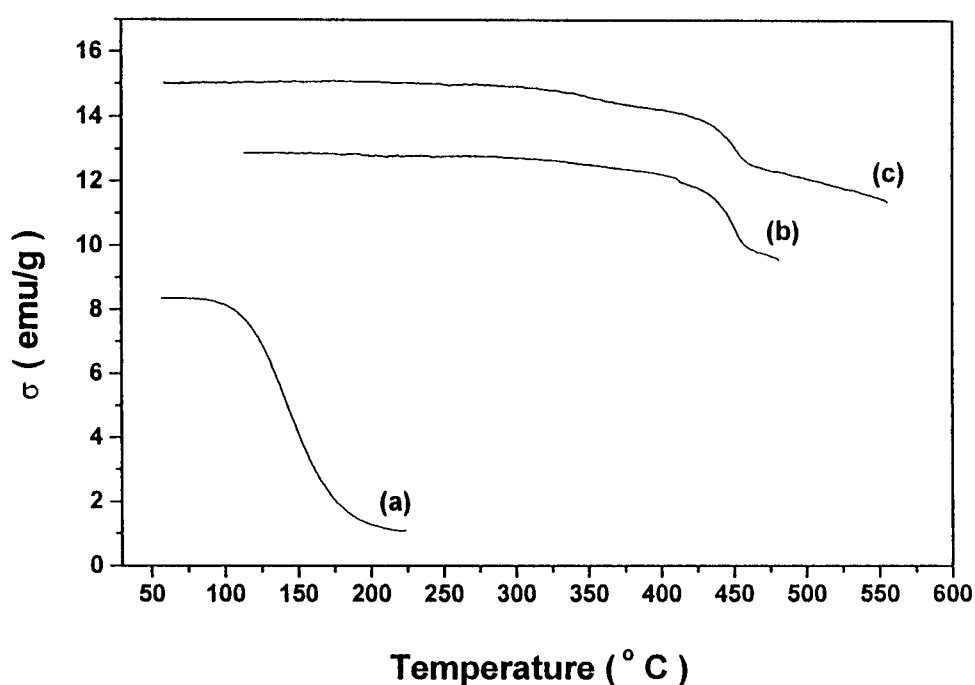


Figura 3.28 - Dados termomagnéticos para a liga $NdFe_{11}Ti$: (a) como preparada; (b) nitrogenada a 450 °C por 20 h e (c) moída e nitrogenada a 450 °C por 20 h.

Assim, pode-se concluir que a redução do tamanho de partícula facilitou a entrada de nitrogênio na série 330 °C e, conseqüentemente, melhores propriedades magnéticas e expansões volumétricas foram obtidas. Porém, na série 450 °C, a redução do tamanho de partícula favoreceu o processo de desproporção da liga, uma vez que o percentual de Fe- α nas ligas moídas e nitrogenadas foi maior. Além disto, na série 450 °C, sem moagem, obteve-se temperaturas de Curie iguais às encontradas na literatura, com 12 h de reação. Portanto, para uma efetiva nitrogenação a 330 °C deve-se trabalhar com pós moídos, na faixa granulométrica de 10 a 30 μm . Já à temperatura de 450 °C deve-se trabalhar com pós de maior faixa granulométrica, para minimizar o efeito da desproporção deste intermetálico.

III.2.2.2 - Nitrogenação via Reação Química com NaN_3 das Ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$

As ligas-mães $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ (RDCMo9) e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (RDCMo10), como preparadas e moídas, foram submetidas à etapa de nitrogenação via reação química com NaN_3 . Empregou-se duas temperaturas de reação, 450 e 330 °C, e se estudaram três tempos de reação, 6, 12 e 20 h. Na tabelas 2.8 e 2.10 (II.2) encontram-se discriminadas as diferentes condições experimentais empregadas na nitrogenação destas ligas-mães.

Primeiramente, serão analisados os resultados obtidos com a liga-mãe $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ (RDCMo9). As temperaturas de Curie (T_c) e os parâmetros de rede das séries nitrogenadas a 330 °C e 450 °C, por 6, 12 e 20 h encontram-se na tabela 3.18. Em todos os casos estudados, observou-se a expansão volumétrica da célula unitária e o aumento de T_c , devido a entrada de nitrogênio. A amostra moída e nitrogenada, por 20 h a 330 °C, apresenta T_c de 363 °C, mais elevada do que as obtidas por nitrogenação via reação gás-sólido com N_2 e, semelhante à encontrada na literatura (362 °C) [1]. Além disto, as análises, por difratometria de raios X e Mössbauer, desta série, revelaram que a 330 °C o efeito da desproporção é minimizado, uma vez que a ocorrência de Fe- α é pequena, mesmo nas ligas moídas. Portanto, a redução do tamanhos

de partícula beneficia a entrada de nitrogênio a 330 °C, sem que ocorra o desproporcionamento.

Tabela 3.18 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária (V), variação do volume (ΔV), temperatura de Curie (T_c) e variação da temperatura de Curie (ΔT_c), da liga-mãe $NdFe_{10,5}Mo_{1,5}$, submetida a diferentes condições de nitrogenação (as linhas sombreadas indicam o início das séries 330 e 450 °C).

LIGA	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ΔV (%)	T_c (°C)	ΔT_c (°C)
<i>NdFe_{10,5}Mo_{1,5} (s/N₂)</i>	8,62	4,81	357,40	-	163	-
Série 330 °C						
1,5Mo063 (6h)	8,67	4,84	363,81	1,8	256	93
1,5Mo063m (6h-moída)	8,69	4,85	366,25	2,5	263	100
1,5Mo123 (12h)	8,70	4,86	367,85	2,9	287	124
1,5Mo123m (12h-moída)	8,70	4,87	368,61	3,1	327	164
1,5Mo203 (20h)	8,70	4,88	369,36	3,4	357	194
1,5Mo203m (20h-moída)	8,71	4,90	371,73	4,0	363	200
Série 450 °C						
1,5Mo064 (6h)	8,67	4,86	365,32	2,2	259	96
1,5Mo064m (6h-moída)	8,67	4,89	367,58	2,8	274	111
1,5Mo124 (12h)	8,68	4,90	369,18	3,3	334	171
1,5Mo124m (12h-moída)	8,69	4,90	370,03	3,5	368	205
1,5Mo204 (20h)	8,72	4,91	373,35	4,5	378	215
1,5Mo204m (20h-moída)	8,72	4,92	374,11	4,7	380	217

Na série 450 °C observou-se que, apesar dos aumentos de T_c e da expansão volumétrica, o efeito da desproporção é mais pronunciado nas amostras cominuídas antes da etapa de nitrogenação, pois apresentaram um maior percentual de Fe- α livre, conforme pode ser observado na figura 3.29e.

A análise por espectroscopia Mössbauer das ligas, das séries 330 °C, moída (15Mo203m) e 450 °C, como preparada (15Mo204), tratadas por 20 h, confirmaram os resultados obtidos por difratometria de raios X, pois apresentaram um baixo percentual de Fe- α , conforme pode-se observar na tabela 3.19. Na figura 3.30b pode-se observar o espectro de Mössbauer da

amostra nitrogenada a 450 °C por 20 h. O campo hiperfino médio da fase 1:12 da liga-mãe, processada por RDC, (20,7 T) foi maior do que o encontrado por Qi et al. (18,1T) [77]. A liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, nitrogenada a 450 °C por 20 h, apresentou B_{HF} da fase 1:12 próximo ao da literatura (25,1 T) [77].

A percentagem em peso de nitrogênio, nas amostras que apresentaram melhores propriedades, encontra-se na tabela 3.19. Pode-se observar que a amostra nitrogenada a 450 °C por 20 h apresenta um percentual maior de nitrogênio do que a amostra moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h. Isto indica que, o aumento da temperatura, de 330 para 450 °C, facilita mais a entrada de nitrogênio do que a redução do tamanho de partícula.

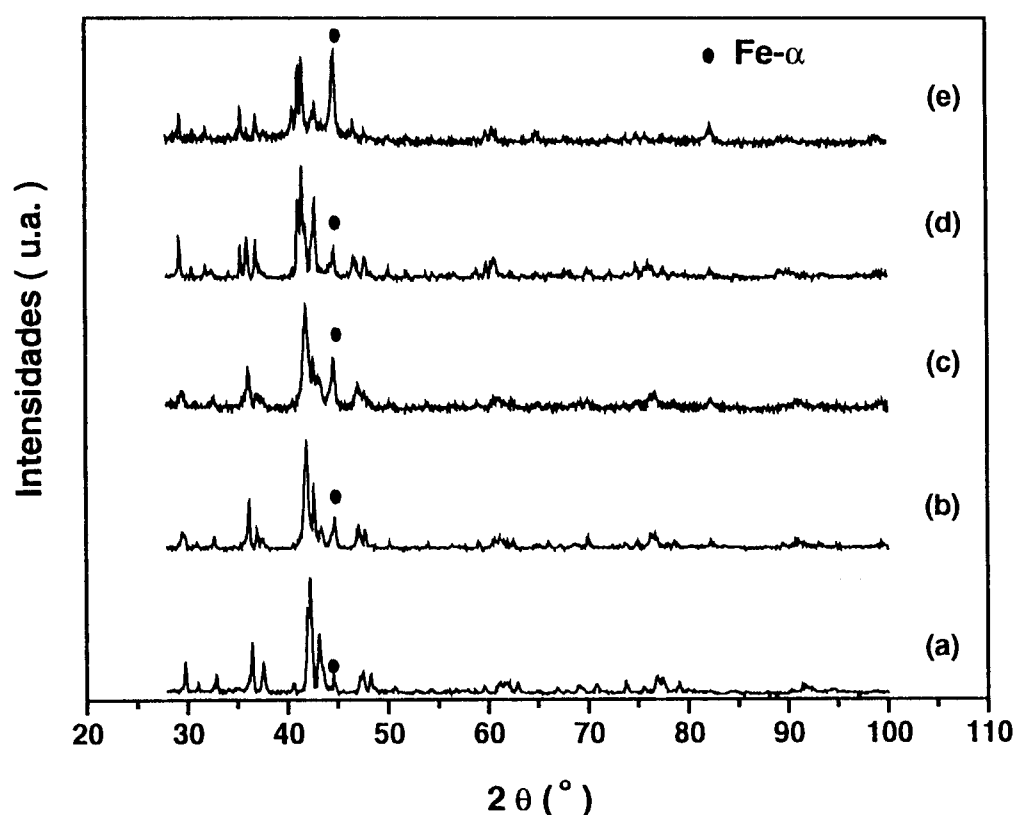


Figura 3.29 - Difractogramas de raios X para a liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$: (a) como preparada; (b) nitrogenada a 330 °C por 20 h; (c) moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h; (d) nitrogenada a 450 °C por 20 h e (e) moída e nitrogenada a 450 °C por 20 h.

As curvas termomagnéticas da liga-mãe $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ (RDCMo9), da liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h, e, da liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, nitrogenada a 450 °C por 20 h, encontram-se na figura 3.31. Os

aumentos de Tc e da magnetização de saturação (σ) foram evidentes, o que caracteriza o efeito benéfico da entrada de nitrogênio na liga-mãe.

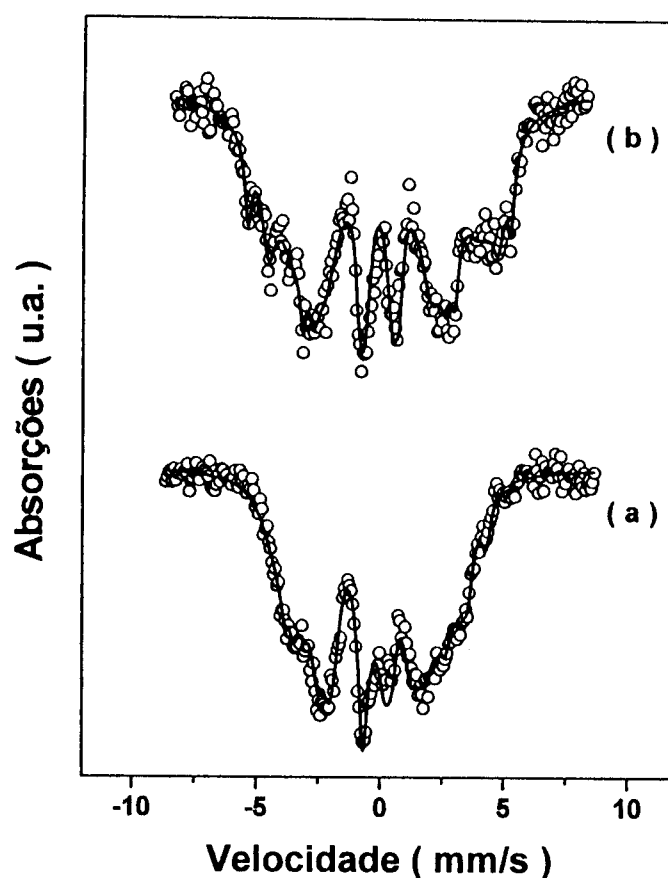


Figura 3.30 - Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para a liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$: (a) como preparada e (b) nitrogenada a 450 °C por 20 h.

Tabela 3.19 - Análise quantitativa do percentual de fases, do campo hiperfino médio da fase 1:12 (B_{HF}) e do teor de N da liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$, como preparada e nitrogenada a diferentes condições.

LIGA	Fase 1:12 (%)	Fe- α (%)	B_{HF} (T)	N (% peso)
1,5Mo (s/N ₂)	100	-	20,7	0,03
1,5Mo203m	96,1	3,9	21,4	1,45
1,5Mo204	96,9	3,1	25,3	1,62

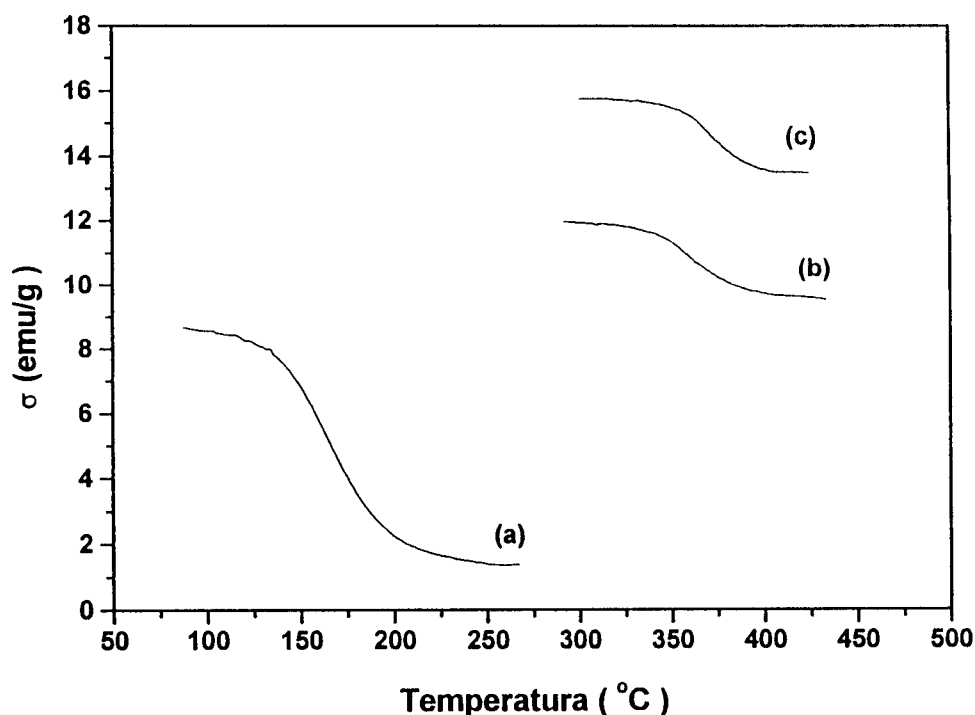


Figura 3.32 - Dados termomagnéticos para a liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$: (a) como preparada; (b) moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h e (c) nitrogenada a 450 °C por 20 h.

Assim, pode-se concluir, pelos resultados obtidos, que a nitrogenação foi mais efetiva na liga-mãe $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ da série 450 °C, sem moagem, uma vez que, a redução do tamanho de partícula acentua, nesta temperatura, o efeito de desproporcionamento da liga, ao invés da formação do composto intermetálico nitrogenado. Tratamentos a 330 °C são mais promissores se a liga-mãe for moída antes da etapa de nitrogenação. Obteve-se variações das temperaturas de Curie (ΔT_c) maiores que 200 °C.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos pela liga-mãe $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, submetida a diferentes condições de nitrogenação, conforme pode ser observado na tabela 3.20, série 330 e 450 °C, reagidas por 6, 12 e 20 h. Em todos os experimentos realizados, observou-se a expansão volumétrica da célula unitária e o aumento de T_c , devido a entrada de nitrogênio. A amostra moída e nitrogenada por 20 h a 330 °C apresentou T_c (451 °C) mais elevada que as obtidas por nitrogenação via reação gás-sólido com N_2 e da encontrada na literatura (377 °C) [36].

Tabela 3.20 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária (V), variação do volume (ΔV), temperatura de Curie (T_c) e variação da temperatura de Curie (ΔT_c) da liga-mãe $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, submetida a diferentes condições de nitrogenação (as linhas sombreadas indicam o início das séries 330 e 450 °C).

LIGA	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ΔV (%)	T_c (°C)	ΔT_c (°C)
$\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (s/ N_2)	8,60	4,78	353,53	-	169	-
Série 330 °C						
1,25Mo063 (6h)	8,62	4,83	358,89	1,5	258	107
1,25Mo063m (6h-moída)	8,63	4,85	361,21	2,2	274	123
1,25Mo123 (12h)	8,65	4,86	363,64	2,9	372	203
1,25Mo123m (12h-moída)	8,67	4,86	365,32	3,3	376	207
1,25Mo203 (20h)	8,69	4,87	367,76	4,0	397	261
1,25Mo203m (20h-moída)	8,70	4,89	370,12	4,7	430	282
Série 450 °C						
1,25Mo064 (6h)	8,64	4,82	359,81	1,8	283	114
1,25Mo064m (6h-moída)	8,65	4,85	362,89	2,7	346	177
1,25Mo124 (12h)	8,68	4,87	366,92	3,8	381	212
1,25Mo124m (12h-moída)	8,69	4,89	369,27	4,5	421	252
1,25Mo204 (20h)	8,70	4,90	370,88	4,9	452	283
1,25Mo204m (20h-moída)	8,71	4,90	371,73	5,2	456	287

Além disto, as análises por difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer da série 330 °C, sem moagem, revelaram que o efeito do desproporcionamento da liga é minimizado quando se trabalha nesta temperatura, o que é indicado pela menor presença da fase Fe- α se comparado com a série 330 °C moída, conforme pode-se observar na figura 3.32b e 3.32c. Na série 450 °C o efeito de desproporcionamento é acentuado pelo aumento da temperatura conjuntamente com a redução do tamanho de partícula e, por conseguinte, têm-se mais Fe- α livre nesta amostra (figura 3.32e). Só o aumento da temperatura na série 450 °C facilitou a entrada de nitrogênio, pois apresentou melhores T_c e expansões volumétricas, quando

comparado à série 330 °C, sem moagem. Além disto, não se teve o aumento acentuado da fase Fe- α , conforme pode ser visto na figura 3.32d.

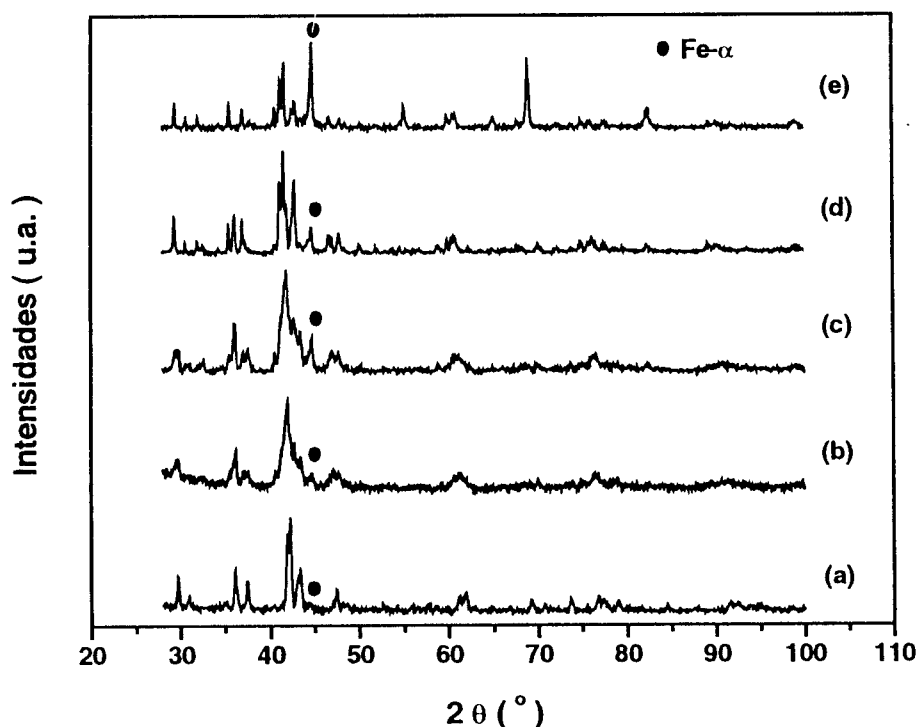


Figura 3.32 - Difrátogramas de raios X para a liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$: (a) como preparada; (b) nitrogenada a 330 °C por 20 h; (c) moída e nitrogenada a 330 °C por 20 h; (d) nitrogenada a 450 °C por 20 h e (e) moída e nitrogenada a 450 °C por 20 h.

A análise quantitativa de fases por espectroscopia Mössbauer e o teor de nitrogênio da liga-mãe e das amostras, que apresentaram as melhores propriedades, encontram-se na tabela 3.21. A liga-mãe nitrogenada a 450 °C por 20 h apresentou a fase 1:12 como sendo majoritária (100 %), sem a presença de Fe- α . Já a liga-mãe nitrogenada a 330 °C apresentou uma pequena percentagem de Fe- α (2,7 %). Isto indica que o efeito da desproporção é mais acentuado nas amostras cominuídas, mesmo trabalhando-se a 330 °C. O campo hiperfino médio da fase 1:12 da liga-mãe (22,7 T) foi maior do que o encontrado por Qi et al. (19,8 T) [77]. Nas amostras nitrogenadas tem-se o aumento de B_{HF} da fase 1:12, o que confirma o efeito benéfico da introdução intersticial do nitrogênio nas propriedades magnéticas

deste composto. Na figura 3.33 são apresentados os espectros Mössbauer da liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, como preparada e nitrogenada a 450°C por 20 h.

Tabela 3.21 - Análise quantitativa do percentual de fases, campos hiperfinos médios da fase 1:12 (B_{HF}) e teor de N na liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, como preparada e nitrogenada a diferentes condições.

LIGA	Fase 1:12 (%)	Fe- α (%)	B_{HF} (T)	N (% peso)
1,25Mo (s/N ₂)	100	-	22,7	0,03
1,25Mo203m	97,3	2,7	26,1	1,52
1,25Mo204	100	-	29,6	1,73

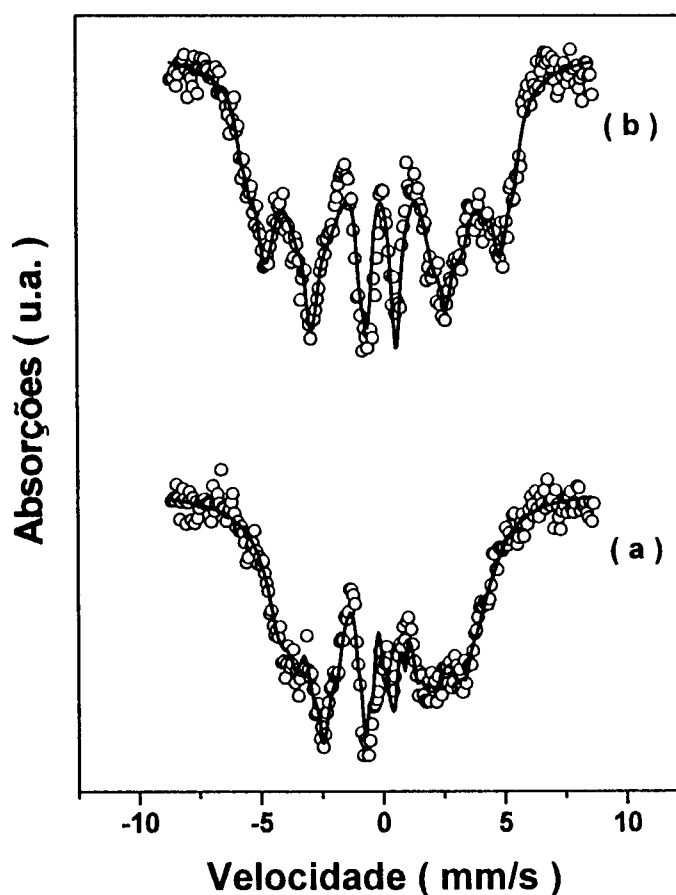


Figura 3.33 - Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para a liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$: (a) como preparada e (b) nitrogenada a 450°C por 20 h.

As curvas termomagnéticas da liga-mãe $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ (RDCMo10), da liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ moída e nitrogenada a 330°C por 20 h e da liga $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ nitrogenada a 450°C por 20 h encontram-se na figura 3.34. Os aumentos de T_c e da magnetização de saturação (σ), foram evidentes, o que caracteriza a entrada de nitrogênio na liga-mãe.

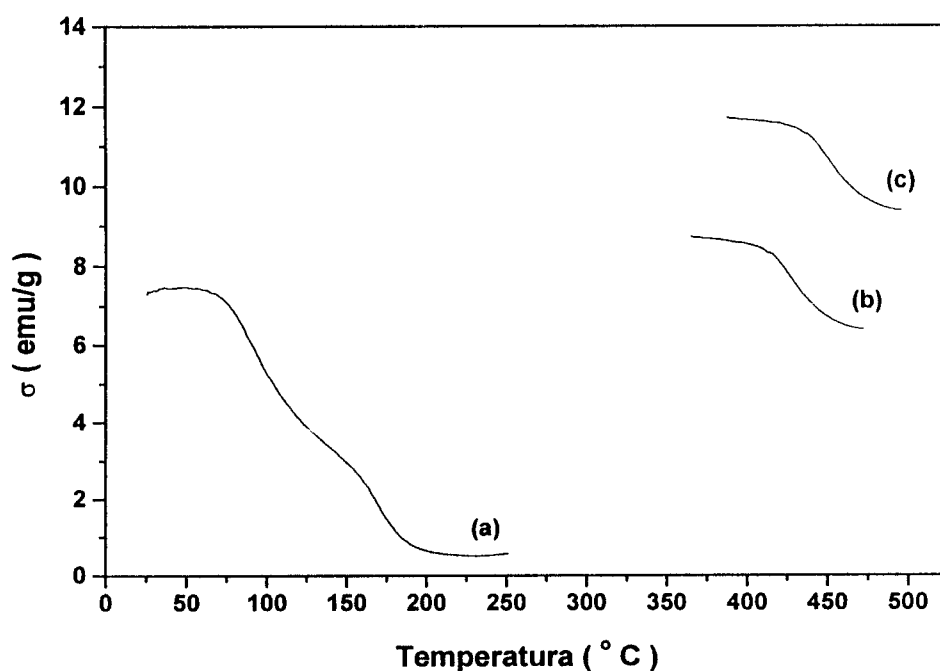


Figura 3.34 - Dados termomagnéticos para a liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$: (a) como preparada; (b) moída e nitrogenada a 330°C por 20 h e (c) nitrogenada a 450°C por 20 h.

Assim, observa-se que a redução do tamanho de partícula foi benéfico para a nitrogenação a 330°C , pois, mesmo apesar do aumento do percentual de Fe- α teve-se o aumento da temperatura de Curie. A 450°C , o fenômeno da desproporção foi mais pronunciado nas amostras moídas. Deste modo, deve-se trabalhar com pós de maior granulometria. Os aumentos de T_c da liga $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, das séries 330 e 450°C , foram maiores que 200°C .

Do exposto pode-se concluir que durante o processo de nitrogenação das ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, via reação química

com NaN_3 , a absorção de nitrogênio se dá de forma heterogênea ou a estrutura ThMn_{12} começa a se desproporcionar durante a nitrogenação ou, ainda, ambos os fenômenos ocorrem simultaneamente. O desproporcionamento ocorre a partir de uma certa concentração de N na liga. Por isto, ligas com menor granulometria tendem a se desproporcionar mais rapidamente à temperatura de 450 °C do que a 330 °C. A cinética de nitrogenação é favorecida não só pelo aumento da temperatura (melhor difusibilidade do N), como pela redução do tamanho de partícula. Assim sendo, ligas cuja entrada de N se dá mais facilmente, desproporcionam-se mais rapidamente. Portanto, o efeito da redução do tamanho de partícula é benéfico para nitrogenações a 330 °C por tempos de até 20 h, pois tempos muito longos tendem a favorecer o fenômeno da desproporção, devido ao aumento da concentração de N. A 450 °C, a redução do tamanho de partícula conjuntamente com o aumento da temperatura favoreceu o desproporcionamento da liga, uma vez que se facilita a entrada de N, pelo aumento da área de superfície específica e maior difusibilidade .

IV. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos o processo de redução-difusão calciotérmica (RDC) para a síntese das ligas $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, com ênfase na determinação das variáveis de processo e o efeito do nitrogênio nas propriedades estruturais e magnéticas das melhores ligas 1:12 com titânio e molibdênio pelo método de modificação intersticial via reação gás-sólido com N_2 e via reação química com NaN_3 . Neste sentido, as seguintes conclusões podem ser elaboradas:

1. Preparação das Ligas 1:12

- Com o processo de redução-difusão calciotérmica (RDC) foi possível obter as ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, na forma particulada, partindo-se do cloreto de neodímio (NdCl_3), do Fe, do Ti e do Mo. As ligas-mães sintetizadas apresentaram a fase 1:12 como sendo majoritária. Pequenas quantidades das fases $\text{Fe-}\alpha$, Fe_2Ti , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e Fe_7Mo_6 foram encontradas nestas ligas;
- As melhores condições para o processamento das ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ por RDC foram: temperatura de 950°C , tempo de 5 horas, taxa de aquecimento $> 40^\circ\text{C}/\text{min}$ e teor em excesso de 50 % de Ca. Na liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ o melhor teor em excesso de NdCl_3 foi de 20 % e nas ligas $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ de 40 %;
- A fase Fe_2Ti presente na liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ foi minimizada trabalhando-se com taxas de aquecimento, na amostra, maiores que $40^\circ\text{C}/\text{min}$;
- A lixívia ácida com 0,1 % em volume de ácido clorídrico e 0,9 % em volume de ácido acético foi eficiente na remoção do óxido formado durante as etapas de lavagem, de moagem das ligas processadas e de remoção do sódio (Na) das ligas-mães 1:12 nitrogenadas via reação química com NaN_3 ;
- Os pós das ligas-mães 1:12 obtidas por RDC apresentaram altos rendimentos, sempre superiores a 90 % e teores de oxigênio menores que 0,5 %, o que demonstra a eficiência desta rota no processamento de ligas.

2. Moagem

- A moagem empregando o meio líquido (acetona) das ligas-mães $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, em moinho planetário de alta energia, foi adequada no que diz respeito à obtenção do tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica para posterior nitrogenação;
- Com o tempo de 60 min obteve-se pós na faixa granulométrica desejada, de 10 a 30 μm , e teores de oxigênio $\leq 0,7\%$ em peso.

3. Nitrogenação das Ligas 1:12

- A nitrogenação via reação gás-sólido com N_2 das ligas-mães como preparadas não se mostrou eficiente, pois as temperaturas de Curie (T_c) obtidas estavam abaixo dos valores encontrados na literatura. Além disto, durante este processo ocorreu a competição entre os fenômenos de formação do composto modificado intersticialmente (liga + N) e de decomposição, uma vez que se observou o aumento da fase Fe- α . Na liga-mãe $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, o efeito do desproporcionamento foi observado na amostra nitrogenada a 400 °C por 3 h. Na liga-mãe $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ observou-se este fenômeno a 350 °C por 20 h. A má eficiência da nitrogenação por N_2 pode estar associada à oxidação superficial das partículas dos pós das ligas-mães, que dificulta a adsorção de N, ou ao emprego de pós da liga-mãe com pequena área de superfície específica, que dificulta a cinética de nitrogenação;
- O emprego de NaN_3 mostrou-se bastante promissor na etapa de nitrogenação das ligas-mães 1:12 obtidas por RDC. Diferentemente da nitrogenação por N_2 , na nitrogenação via reação química comprovou-se o efeito benéfico do sódio líquido (Na), proveniente da decomposição do NaN_3 , que despassiva a superfície das partículas e facilita a entrada de N. O sódio foi facilmente removido pela lavagem em água deionizada. Os pós das ligas-mães 1:12 nitrogenadas e lixiviadas apresentaram baixos teores de oxigênio ($\leq 0,5\%$ em peso). Não se observou o fenômeno da hidrólise nas ligas reagidas durante a lavagem, isto é, não ocorreu a oxidação da

terra rara e nem a precipitação de Fe- α . Também, não se observou danos superficiais nas partículas decorrentes da reação com sódio;

- As ligas-mães NdFe₁₁Ti, NdFe_{10,5}Mo_{1,5} e NdFe_{10,75}Mo_{1,25} como preparadas, nitrogenadas via reação química apresentaram expansões volumétricas acima de 4 % e aumentos de T_c em média de 200 °C, quando nitrogenadas a 450 °C por 12 e 20 h, se comparadas com as ligas-mães. Isto demonstra a eficiência da nitrogação nestas ligas quando se utiliza o NaN₃. A liga-mãe NdFe₁₁Ti nitrogenada a 450 °C por 12 h apresentou T_c igual ao da literatura (450 °C). A liga-mãe NdFe_{10,75}Mo_{1,25} nitrogenada a 450 °C por 20 h apresentou T_c (452 °C), acima da encontrada na literatura (377 °C);
- A redução do tamanho de partícula mostrou-se eficaz na nitrogação via reação química com NaN₃ das ligas-mães com titânio e com molibdênio quando realizada à temperatura de 330 °C. As temperaturas de Curie obtidas foram próximas às das ligas-mães nitrogenadas a 450 °C, sem moagem. Nas ligas-mães nitrogenadas a 450 °C o fenômeno do desproporcionamento da liga sobrepôs-se ao fenômeno de formação do composto nitrogenado e, como consequência, observou-se o aumento acentuado da fase Fe- α nestas amostras. Assim, ligas com menor granulometria tendem a se desproporcionar mais rapidamente à temperatura de 450 °C do que a 330 °C. O aumento de T_c foi em média 200 °C com relação aos das ligas-mães. Obteve-se expansões volumétricas de 7 % na liga com titânio e de 4 % nas ligas com molibdênio;
- Comprovou-se, pelos resultados obtidos, que os fenômenos de formação do composto nitrogenado e de desproporcionamento da liga ocorrem quase que simultaneamente. Por isto, para minimizar o efeito de dissociação deve-se tomar cuidados rigorosos no que tange à temperatura e ao tempo de nitrogação, e, à granulometria dos pós empregados.

V. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar estudos de sinterização das melhores ligas-mães nitrogenadas via reação química com NaN_3 , com elementos de baixo ponto de fusão, tais como, zinco ou alumínio, objetivando-se a fabricação de ímãs permanentes;
2. Medida do campo de anisotropia (H_A) e da coercividade (H_C) das ligas-mães nitrogenadas via reação química com NaN_3 sinterizadas;
3. Empregar o processo de nitrogação via reação química com NaN_3 nas ligas, $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, processadas por "mechanical alloying" e compará-las com as obtidas por RDC;
4. Utilização de amônia (NH_3) para nitrogação das ligas, $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ e $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$, obtidas por redução-difusão calciotérmica (RDC);
5. Investigação do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Nd-Fe-Mo, particularmente das seções referentes às temperaturas de 950 e 1100 °C.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUSCHOW, K.H.J. **Handbook of Magnetic Materials** Amsterdam, Elsevier, 1995. v. 9
2. KIM, R.K.; TAKAHASHI, M. New magnetic material having ultrahigh magnetic moment. *Appl. Phys. Lett.*, v. 20, n. 12, p. 492-494, 1972.
3. BUSCHOW, K.H.J. Intermetallic compounds of rare earth and 3d transition metals. *Rep. Progr. Phys.*, v. 40, p. 1179-1256, 1977.
4. STRNAT, K.J. Permanent magnets based in 4f-3d compounds. *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, n. 5, p. 2094-2099, 1987.
5. SAGAWA, M.; FURUKURA, S.; TOGAWA, M.; YAMAMOTO, H. ; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a based Nd and Fe (invited). *J. Appl. Phys.*, v. 55, n 6, p. 2083-2087, 1984.
6. HERBST, J.; CROAT, J.; PINKERTON, F.E. ; YELON, N.W. Relationships between crystal, structure and magnetic properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Phys. Rev. B*, v. 29, , n. 7, p. 4176-4177, 1984.
7. WHEELER, P.M. Rare earth magnets beyond 2000 - the past predicts the future. In: INT. WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APLICATIONS, 11., Otc. 22-24, 1990, Pittsburgh. *Proceedings ...* Dayton: O.H., Univ. of Dayton, 1990. p. 22-24.
8. de MOOIJ, D.P. ; BUSCHOW, K.H.J. Some ternary ThMn_{12} - type compounds. *J. Less-Common Metal.*, v.136, p. 207-215, 1988.
9. BUSCHOW, K.H.J.; de MOOIJ, D.P.; BROUHA, M.; SMIT, H.A. & THIEL, R.C. Magnetic properties of ternary Fe-rich rare earth intermetallic compounds. *IEEE Trans. Magn.*, v. 24, p. 1611-1615, 1988.
10. COEY, J.M.D. Comparison of the intrinsic magnetic properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{R}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$; R = rare earth. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 80, p. 9-12, 1989.
11. WANG, Y.; HADJIPANAYIS, G.C.; KIM, A.; LIU, N.C. ; SELLMYER, D.J. Magnetic and structure studies in Sm-Fe-Ti magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 67, n. 9, p. 4954-4957, 1990.
12. COEY, J.M.D.; SUN, H. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 87, p. L 251-L 254, 1990.
13. SUN, H.; COEY, J.M.D.; OTANI, Y.; HURLEY, D.P.F. Magnetic properties of a new series of rare earth iron nitrides: $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ ($y \approx 2,6$). *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 2, p. 6465-6470, 1990.
14. ZHANG, S.-H.; DAI, L.-Z., LI, F. Study of the technology and properties of Zn-bonded and Sn-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ magnets. *Chinese Sci. Bull.*, v. 37, n. 15, p. 1310-1313, 1992.

15. COEY, J.M.D.; HURLEY, D.P.F. New interstitial rare-earth intermetallics produced by gas phase reaction. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 104-107, p. 1098-1101, 1992.
16. YANG, Y.C.; ZHANG, X.-D.; KONG, L.-S.; PAN, Q.; GE, S.-L. New potential hard magnetic material – NdTiFe₁₁N_x. *Solid St. Commun.*, v. 78, n. 4, p. 317-320, 1991.
17. TANG, Z.X.; SINGLETON, E.W.; HADJIPANAYIS, G.C. Hard magnetic properties of melt-spun Nd(Fe,M)₁₂ nitrides and carbides. *J. Appl. Phys.*, v. 73, n. 10, p. 6254-6256, 1993.
18. HU, B.-H.; LI, H.-S.; GAVIGAN, J.P.; COEY, J.M.D. Intrinsic magnetic properties of iron-rich ThMn₁₂ – structure alloys R(Fe₁₁Ti); R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Lu. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 1, p. 755-770, 1989.
19. COEY, J.M.D.; SUN, H.; HURLEY, D.P.F. Intrinsic magnetic properties of new rare-earth iron intermetallic series. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 101, p. 301-316, 1991.
20. de MOOIJ, D.B.; BUSCHOW, K.H.J. Some Novel Ternary ThMn₁₂ Compounds. *J. Less-Common Metals*, v. 136, p. 207-215, 1988.
21. HADJIPANAYIS, G.C.; TANG, Z.X.; GONG, W.; SINGLETON, E.W. Intrinsic and hard magnetic properties of rare-earth transition metal carbides and nitrides. In: INT. SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY & COERCIVITY IN RE-TM ALLOYS, 7., Oct. 9-12, 1992, Canberra. *Proceedings ...* Singapore: Word Scientific, 1992. p. 403-425.
22. BUSCHOW, K.H.J. Permanent magnet materials based on tetragonal rare earth compounds of the type RFe_{12-x}M_x. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 100, p. 79-89, 1991.
23. YELON, W.B.; HADJIPANAYIS, G.C. Neutron diffraction studies of rare earth transition metal nitrides. *IEEE Trans. Mag.*, v. 28, n 5, p. 2316-2321, 1992.
24. YANG, Y.C.; ZHANG, J.-L.; KONG, L.S.; PAN, Q.; GE, S.-L.; YANG, J.-L.; DING, Y.-F.; ZHANG, B.-S.; YE, C.-T.; JIN, L. Neutron diffraction study of nitride YTiFe₁₁N_x. *Solid St. Commun.*, v. 78, n. 4, p. 313-316, 1991.
25. SUZUKI, S.; INOUE, N.; MIURA, T. Magnetic Properties of RFe_{11-x}Co_xTiN_y (R: Nd, Pr) compounds with ThMn₁₂ type structure. *IEEE Trans. Magn.*, v. 28, n. 28, p. 2005-2009, 1992.
26. FUJII, H.; MIYAZAKI, Y.; TATAMI, K.; SUN, H.; MORII, Y.; AKAYAMA, M.; FUNAHASHI, S. Magnetic and structural properties of NdFe₈Co₃Ti nitride with ThMn₁₂ - type structure. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 140-144, p. 1089-1090, 1995.
27. ANAGNASTOU, M.; CHRISTIDES, C.; NIARCHOS, D. Nitrogenation of the RFe₁₀Mo₂ (R = rare earth) compounds with ThMn₁₂ type structure. *Solid St. Commun.*, v. 78, n. 8, p. 681-684, 1991.

28. COLLOCOTT, S.J.; DAY, R.K.; DUNLOP, C.J.B.; DAVIS, R.L. Preparation and properties of Fe-rich Nd-Fe-Ti intermetallic compounds and their nitrides. In: INT. SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY & COERCIVITY IN RE-TM ALLOYS, 7., Oct. 9-12, 1992, Canberra. *Proceedings ...* Singapore: Word Scientific, 1992. p. 437-443.
29. HU, Z.; YELON, W.B. Structural and magnetic properties of the novel $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x}\text{Ti}_x$ compound from neutron diffraction. *Solid State Commun.*, v. 91, n. 3, p. 223-226, 1994.
30. MARGARIAN, A.; DUNLOP, J.B.; DAY, R.K.; KALCEFF, W. Phase equilibria in the Fe rich corner of Nd-Fe-Ti ternary alloy system at 1100°C . *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 10, p. 6153-6155, 1994.
31. MÜLLER, A. Magnetic material R, Fe, Mo, (Co) with ThMn_{12} structure. *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 1, p. 249-251, 1988.
32. YANG, Y.C.; ZHANG, X.-D.; GE, S.-L.; PAN, Q.; KONG, L.-S.; LI, H.; YANG, J.-L.; ZHANG, B.-S.; DING, Y.-F.; YE, C.-T. Magnetic and crystallographic properties of novel Fe-rich rare-earth nitrides of the type $\text{RTiFe}_{11}\text{N}_{1-\delta}$ (invited). *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6001-6004, 1991.
33. LIAO, L.X.; ALTOUNIAN, Z.; RYAN, D.H. Structure and magnetic properties of $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$ (R = Y, Sm and Dy). *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6006-6008, 1991.
34. YANG, F.-M.; SHEN, B.G.; YANG, Y.-C. Some research progress in R-Fe hard magnetic materials in China. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 104-107, p. 1102-1105, 1992.
35. YANG, J.; DONG, S.; MAO, W.; XUAN, P.; YANG, Y. Structural and magnetic properties of H and N modified $\text{Y}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ compounds (M = Ti, Mo, Cr, W). *Physica B*, v. 205, p. 341-345, 1995.
36. WANG, Y.Z.; HU, B.P.; RAO, X.L.; LIU, G.C. Structural and magnetic properties of $\text{NdFe}_{12-x}\text{Mo}_x\text{N}_{1-\delta}$ compounds. *J. Appl. Phys.*, v. 73, n. 10, p. 6251-6253, 1993.
37. WANG, Y.Z.; HADJIPANAYIS, G.C.; KIM, A.; SELLMYER, D.J.; YELON, W.B. Structural and magnetic properties of $\text{RFe}_{10}\text{V}_2\text{N}_x$ compounds. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 104-107, p. 1132-1135, 1992.
38. HURLEY, D.P.F.; COEY, J.M.D. Gas-phase interstitially modified intermetallics $\text{R}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})\text{Z}_{1-\delta}$: I. Magnetic properties of series $\text{R}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})\text{C}_{1-\delta}$: R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 4, p. 5573-5584, 1992.
39. AKAYAMA, M.; FUJII, H.; YAMAMOTO, K.; TATAMI, K. Physical properties of nitrogenated RFe_{11}Ti intermetallic compounds (R = Ce, Pr, Nd) with ThMn_{12} -type structure. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 130, p. 99-107, 1994.

40. LI, H.S.; CADOGAN, J.M. Determination of the leading crystal-field parameter A_{20} in $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_{1.6}$. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 109, p. L153-L158, 1992.
41. WANG, Y.Z.; HADJIPANAYIS, G.C. Effect of nitrogen on the structural and magnetic properties of intermetallic compounds with the ThMn_{12} structure. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6009-6011, 1991.
42. YANG, Y.C.; ZHANG, X.D.; KONG, L.S.; PAN, Q. Magnetocrystalline anisotropies of $\text{RTiFe}_{11}\text{N}_x$ compounds. *Appl. Phys. Lett.*, v. 58, n. 18, 1991.
43. YANG, Y.C.; PAN, Q.; CHENG, B.P.; ZHANG, X.D.; LIU, Z.X.; SUN, Y.X.; GE, S.L. Study of permanent magnetic properties of 1-12 nitride with Nd and Pr. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 10, p. 6725-6727, 1994.
44. JIN, Z.Q.; TANG, W.; ZHANG, J.R.; QIN, H.X.; DU, Y.W. Effective magnetic anisotropy of nanocrystalline Nd-Fe-Ti-N hard magnetic alloys. *Eur. Phys. J. B.*, v. 3, p. 41-44, 1998.
45. ANAGNOSTOU, M.; CHRISTIDES, C.; PISSAS, M.; NIARCHOS, D. Preparation and characterization of the $\text{NdFe}_{10}\text{T}_2\text{N}_x$ ($\text{T} = \text{Mo}, \text{V}$) compounds with the ThMn_{12} tetragonal-type structure. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6012-6014, 1991.
46. YANG, Y.-C.; LIU, Z.-X.; ZHANG, X.-D. Magnetic properties of anisotropic $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ powders. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 3, p. 1745-1748, 1994.
47. KOU, X.C.; CHRISTIDES, C.; GRÖSSINGER, R.; KIRCHMAYR, H.R.; KOSTIKAS, A. Magnetic anisotropy and magnetic transitions in $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 104-107, p. 1341-1343, 1992.
48. CHEN, X.; LIO, L.X.; ALTOUNIAN, Z.; RYAN, D.H.; STRÖM-OLSEN, J.O. Structures and magnetocrystalline anisotropies of $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_{0.5}$ and $\text{NdFe}_{10}\text{V}_2\text{N}$. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 111, p. 130-134, 1992.
49. SUN, H.; AKAYAMA, M.; TATAMI, K.; FUJII, H. Magnetic properties of $\text{YFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ and $\text{YFe}_{12-x}\text{Mo}_x\text{N}_y$ ($0.5 \leq x \leq 4.0$, $y \approx 1$). *Physica B.*, v. 183, p. 33-39, 1993.
50. YANG, Y.C.; DONG, S.; MAO, W.; XUAN, P.; LIU, Z.; SUN, Y.; YANG Y. Variation of magnetic properties as a function of Mo content in the $\text{RFe}_{12-x}\text{Mo}_x$ series and their nitrides ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}$). *J. Appl. Phys.*, v. 78, n. 2, p. 1140-1145, 1995.
51. AKAYAMA, M.; FUJII, H.; YAMAMOTO, K.; TATAMI, K. Physical properties of nitrogenated RFe_{11}Ti intermetallic compounds ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) with ThMn_{12} -type structure. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 130, p. 99-107, 1994.
52. YU, X.; LIU, J.-F.; LI, P. Magnetic properties of rare earth nitrides of $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$. In: INT. SYMPOSIUM ON PHYSICS OF MAGNETIC MATERIALS, 2., July 10-13, 1992, Beijing. *Proceedings ...* Singapore, New York, London: International Academic, 1992. p. 645-648.

53. CECH, R.E. Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hydride reduction of oxides. *J. Met.*, v. 26, p. 32-35, 1974.
54. HERGET, C.; DOMAZER, H.G. Methods for production of rare earth-3d metal alloys with particular emphasis on the cobalt alloys. *Goldshmidt Inform.*, v. 4, n. 35, p. 3-33, 1975.
55. HERGET, C. Metallurgical ways to NdFeB alloys. Permanent magnets from co-reduced NdFeB. In: INT. WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APLICATIONS, 8. , Dayton, May 6-8, 1985. *Proceedings ...* Dayton: O.H., Univ. of Dayton, 1985. p. 407-422.
56. GUILHERME, E.G. *Estudo do Processo de Obtenção da Liga Magnética Nd₁₅Fe₇₇B₈ por Redução-Difusão (R/D) Calciotérmica.* São Paulo: 1992. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
57. LIU, T.Y.; CHANG, W.C; CHEN, C.J.; CHU, T.Y.; WU, C.D. Nitrogenation effect of reduction-diffusion Sm₂Fe₁₇ powders. *IEEE Trans. Magn.*, v. 28, n. 5, p. 2293-2295, 1992.
58. GUANGFEI, S.; JUFAN, C. DAHL, W.; KLAAR, H.J.; BURCHARD, W.G. The synthesis of Nd-Fe-B-Co by reduction-diffusion and its magnetic properties. *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5519-5521, 1988.
59. GUILHERME, E.G.; PASCHOAL, J.O.A.; RECHENBERG, H.R. Phase monitoring during Nd₁₅Fe₇₇B₈ preparation by the calciothermic reduction-diffusion process. *Hyper. Inter.*, v. 83, p. 395-398, 1994.
60. GUILHERME, E.G.; PASCHOAL, J.O.A.; RECHENBERG, H.R. Obtenção de Ligas Nd-Fe-B por redução-difusão a partir do NdCl₃. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Águas de Lindóia, 10. , Dezembro 6-9, 1992. *Anais ...* Campinas: UNICAMP, 1992. v. II, p. 713-716.
61. SCHUTZ, L.; SCHNITZKE, K.; WECKER, J.; KATLER, M.; KUERT, C. Permanent magnets by mechanical alloying (invited). *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6339-6344, 1991.
62. HIROSAWA, S.; MAKITA, K.; IKGAMI, T.; UMEMOTO, M. Formation of ThMn₁₂ structure on heat treatment of mechanically alloyed on rapidly solidified Nd-Fe-TM alloys (TM = Ti, V, Mo) and hard magnetic properties of their nitrides. In: SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY & COERCIVITY IN RE-TM ALLOYS, 7. , Oct. 9-12, 1992, Canberra. *Proceedings ...* Singapore: Word Scientific, 1992. p. 389-402.
63. GUILHERME, E. G.; RECHENBERG, H. R. Reduction-Diffusion Preparation of NdFe₁₁Ti Alloys for Nitrogen-Modified Magnets In: INT. WORKSHOP ON RE MAGNETS & THEIR APPLICATIONS, 13. , Sept. 11-14, 1994, Birmingham. *Proceedings ...* Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: Word Scientific, 1994. p. 871-878.

64. GUILHERME, E. G.; RECHENBERG, H. R. Obtenção de Ligas $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ por RDC para Posterior Nitrogenação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT), 12., Dezembro 8-11, 1996, Águas de Lindóia. **Anais ...** São Paulo: ABM, ABC, ABPol, 1996. p. 761-764.
65. COEY, J.M.D.; LAWER, J.F.; SUN, H.; ALLAN, J.E.M. Nitrogenation of R_2Fe_{17} compounds: R = rare earth. **J. Appl. Phys.**, v. 69, n. 5, p. 3007-3010, 1991.
66. OKADA, M. Recent trends in the development of interstitially modified rare-earth intermetallic compounds produced by gas phase reactions. **IEEE Trans. Magn.**, v. 8, n. 12, p. 833-841, 1993.
67. COEY, J.M.D. Interstitial intermetallics. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 159, p. 80-89, 1996.
68. MORRISH, A.H.; LI, Z.W.; ZHOU, X.Z.; DAÍ, S. Studies of new rare-earth permanent magnets. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 29, p. 2290-2296, 1996.
69. FROMM, E.; HÖRZ, G. Hydrogen, nitrogen, oxygen, and carbon in metals. **Int. Met. Rev.**, n. 5/6, p. 269-311, 1980.
70. SKOMSKI, R.; COEY, J.M.D. Nitrogen diffusion in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and local elastic and magnetic properties. **J. Appl. Phys.**, v. 73, n. 11, p. 7602-7610, 1993.
71. DONNEL, K. O.; KUHRT, C.; COEY, J.M.D. Influence of nitrogen content on coercivity in remanence-enhanced mechanically alloyed Sm-Fe-N. **J. Appl. Phys.**, v. 76, n. 11, p. 7068-7070, 1994.
72. BARRET, C.S.; MASSALSKI, T.B. **Structure of Metals** 3. ed. Oxford: Pergamon, 1980. p. 259-261.
73. FEBRI, M.; EZEKWENNA, P.; CHAUDOUËT, P.; L'HÉRITIER, PH.; JOUBERT, J.C. A new method of nitrogenation of RE-TM alloys via chemical reaction with sodium azide as an oxygen-free nitrogen source. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 157-158, p. 103-104, 1996.
74. GUILHERME, E.G.; RECHENBERG, H. R. Nitrogenation of $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ and $\text{NdFe}_{10.75}\text{Mo}_{1.25}$ alloys via chemical reaction with sodium azide (NaN_3). In: Int. Powder Metallurgy, 10., Oct. 18-22, 1998, Granada. **Proceedings ...** London: EPMA, 1998. v. 5, p. 18-22.
75. CAMPOS, F.C. **Relações entre a Composição Química, Microestrutura e Propriedades Magnéticas em Ímãs sinterizados do tipo SmCo_5** . São Paulo: 1995. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
76. CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction** 3. ed. Reading, Mass.: Addison - Wesley, 1967. p. 338-342.
77. QI, Q.N.; HU, B.P.; COEY, J.M.D. ^{57}Fe Mössbauer studies of $\text{Nd}(\text{Fe}_{12-x}\text{Mo}_x)$ and $\text{Nd}(\text{Fe}_{12-x}\text{Mo}_x)\text{N}_{0.9}$ ($x = 1.25$ and 1.50). **J. Appl. Phys.**, v. 75, n. 10, p. 6235-6237, 1994.

78. CLARK, A.E. High-field magnetization and coercivity of amorphous rare-earth-Fe₂ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, v. 23, n. 11, p. 642-644, 1973.
79. HU, B.P.; LI, H.S.; SUN, H.; COEY, J.M.D. ⁵⁷Fe Mössbauer study of a new series of rare-earth iron nitrides: R₂Fe₁₇N_{3-δ}. *J. Phys: Condens. Matter*, v. 3, p. 3983-3995, 1991.
80. VALERY, W.J.; EVELIN, S.S.; OLIVEIRA, R.N. de Comparação de técnicas de análise granulométrica de partículas finas e ultrafinas. In: SIMPÓSIO DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL, São Paulo, 1990. *Anais ...*, 1990. p. 179-209.
81. EUROPA; ISHIGAKI, N.; HAMADA, T.; FUJIMURA, S. *Method for producing a rare earth alloy*. European Patent Application 0 237 587. Sept. 23, 1987.
82. EUROPA; ISHIGAKI, N.; HAMADA, T.; FUJIMURA, S. *Process for production magnetic materials*. European Patent Application 0 126 802. Dec. 5, 1984.
83. BRÜCKNER, W. Magnetic Properties of ZrFe₂ and TiFe₂. *Phys. Stat. Sol.*, v. 29, p. 211-215, 1968.
84. VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. Materials Park OH: ASM International, 1995. v. 8
85. FUJII, H.; YAMAMOTO, K.; TATAMI, K.; AKAYAMA, M. Magnetic and Structural Properties of Nitrogenated RFe₁₁Ti Intermetallic compounds (R = Ce, Pr and Nd). In: INT. SYMPOSIUM ON PHYSICS OF MAGNETIC MATERIALS, 2., July 10-13, 1992, Beijing. *Proceedings ...* Singapore, New York, London: International Academic, 1992. p. 624-627.
86. HU, B.P., WENDHAUSEN, P.A.P., ECKERT, D., PLITSCHKE, W., HANDSTEIN, A.; MÜLLER, K.H., Development of Coercivity on NdFe_{12-x}Mo_xN_{0.9} Nitrides with Low Mo Concentration. *IEEE Trans. Magn.*, v. 30, n. 2, p. 645-647, 1994.