

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97 411

REQUERENTE: THE PROVOST, FELLOWS AND SCHOLARS OF THE COLLEGE OF THE HOLY AND UNDIVIDED TRINITY OF QUEEN ELIZABETH NEAR DUBLIN, irlandesa, com sede em Dublin 2, Irlanda

EPÍGRAFE: "Processo de modificação das propriedades metálicas de um composto intermetálico e de fabrico de um magnete permanente"

INVENTORES: John Michael David Coey e Hong Sun

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Irlanda em 18 de Abril de 1990 sob o nº 1359/90, em 4 de Setembro de 1990 sob o nº 3201/90 e em 28 de Fevereiro de 1991 sob o nº 671/91

PATENTE Nº 97 411

"Processo de modificação das propriedades metálicas de um composto intermetálico e de fabrico de um magnete permanente"

para que

THE PROVOST, FELLOWS AND SCHOLARS OF THE COLLEGE OF THE HOLY AND UNDIVIDED TRINITY OF QUEEN ELIZABETH NEAR DUBLIN, pretende obter privilégio de invenção em Portugal

R E S U M O

O presente invento refere-se a um processo de modificação das propriedades magnéticas de um composto intermetálico compreendendo pelo menos um ou mais elementos das terras-raras e o elemento ferro, no qual o ferro está opcionalmente substituído com outro elemento, processo este caracterizado por compreender o aquecimento do referido composto intermetálico com um gás contendo pelo menos um elemento Z do grupo VA, na ausência substancial de oxigénio, para incorporar intersticialmente o referido, pelo menos um, elemento Z na rede cristalina do composto intermetálico através de uma reacção gás-sólido.

O presente invento refere-se também a um processo de fabrico de um magnete permanente, caracterizado por compreender os passos de:

- a) moagem de um composto intermetálico modificado, preparado de acordo com o processo anterior, com um metal tal como alumínio, cobre ou zinco ou com um pó orgânico ou resina,
- b) produção de alinhamento magnético no referido composto modificado por aplicação de um campo magnético, e
- c) aquecimento do produto moído a uma temperatura suficientemente baixa para evitar a decomposição do composto modificado.

MEMORIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a novos materiais magnéticos possuindo propriedades magnéticas melhoradas, a processos para a sua preparação e à utilização dos novos materiais na fabricação de magnetes permanentes.

Os magnetes têm muitas aplicações na engenharia e na ciência como componentes de dispositivos tais como motores eléctricos, geradores eléctricos, elementos focalizadores, mecanismos de elevação, fechaduras, dispositivos de levitação, montagens anti-fricção e outros. Para que um material magnético seja útil na produção de um magnete permanente ha três propriedades intrínsecas de importância critica. Elas são a temperatura de Curie (T_c), i.e., a temperatura para a qual um magnete permanente perde o seu magnetismo, o momento magnetico espontâneo por unidade de volume (M_s) e a anisotropia uniaxial suportável ("easy uniaxial anisotropy"), convencionalmente representada por um campo de anisotropia, B_a . A temperatura de Curie tem um significado particular porque impõe a temperatura abaixo da qual o dispositivo contendo o magnete deve ser operado.

Durante este século tem-se dirigido muita pesquisa para o desenvolvimento de materiais magnéticos que combinem temperaturas de Curie elevadas e momentos magnéticos melhorados com anisotropia uniaxial forte. Durante muitos anos utilizaram-se materiais magnéticos do tipo AlNiCo em magnetes permanentes para aplicações práticas. No fim dos anos 60 verificou-se que as ligas dos elementos das terras-raras, particularmente o samário quando em liga com cobalto, possuíam propriedades magnéticas que os tornavam superiores, como magnetes permanentes, ao tipo AlNiCo. Os compostos de samário e cobalto proporcionaram magnetes que eram particularmente bem sucedidos em muitas aplicações práticas exigentes, requerendo um magnete com um produto de energia elevado. No entanto, o alto custo do cobalto como matéria prima levou os investigadores no início de 1980 a considerar a possibilidade de combinar o ferro, mais barato e mais abundante, com os elementos das terras-raras, magneticamente superiores, para produzir magnetes

permanentes com propriedades magnéticas melhoradas. Um passo importante foi dado em 1983 quando Sumitomo Special Metals Company e General Motors of America desenvolveram, independentemente, um material magnético que combinava um elemento das terras-raras e ferro e incorporava um terceiro elemento, boro, na rede cristalina para dar um composto intermetálico, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que se pode utilizar para produzir ímãs com um produto de energia excelente, mas com uma temperatura de Curie inferior a dos materiais de Sm-Co. Estes materiais magnéticos, Nd-Fe-B, podem possuir uma temperatura de Curie de até 520°C e estão particularmente descritos em três pedidos de patente europeus, EP-A-0101552, EP-A-0106948 e EP-A-0108474. Os derivados destes materiais de boro representam o estado da arte até à data na tecnologia de ímãs. No entanto eles são algo instáveis ao ar e mudam quimicamente, perdendo gradualmente as suas propriedades magnéticas de modo que, apesar das temperaturas de Curie superiores a 300°C , na prática, não são adequados para operar a temperaturas superiores a 150°C .

O facto de a incorporação de boro na rede cristalina de materiais intermetálicos contendo um elemento das terras-raras e ferro, servir, para melhorar as propriedades magnéticas, encorajou os investigadores na pesquisa de novos compostos de outros elementos que não o boro em combinação com elementos das terras-raras e ferro.

Em 1987, Higano et al (IEEE Transactions on Magnetics, vol. Mag-23, Nº 5 Set. 1987) descreveu uma tentativa para realizar uma reacção de nitretação ("nitriding reaction") por exposição de pós da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ a azoto gasoso a temperaturas de 500 e 1100°C . A experiência pretendia produzir um composto de fórmula $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ que se esperava que possuísse propriedades magnéticas melhoradas. No entanto, Higano et al não verificaram qualquer evidência de que este material fosse produzido por este processo, mas em vez disso verificaram que o processo de nitretação decompunha simplesmente a liga terras-raras-ferro inicial para produzir ferro e nitrítos dos elementos das terras-raras.

Os presentes inventores produziram agora um novo material

magnético de propriedades melhoradas, o qual inclui pelo menos um elemento das terras-raras, ferro e um elemento do grupo VA com, opcionalmente, um ou mais outros elementos. A produção bem sucedida destes materiais é inesperada em relação as instruções de Higano et al.

De acordo com um aspecto do invento proporciona-se um material magnético de fórmula geral:



que é derivado de um composto intermetálico com estrutura cristalina romboédrica, hexagonal ou tetragonal, na qual R é um ou mais elementos das terras-raras, X' é um elemento dos grupos IIIA, IIIB, IVA ou IVB da tabela periódica, Z é um ou mais elementos do grupo VA da tabela periódica, x é um valor entre 0,5 e 2, y é um valor entre 9 e 19, a é um valor entre 0 e 3, b é um valor entre 0,3 e 3 e no qual, quando o material magnético com a referida fórmula geral é derivado de um composto intermetálico com estrutura cristalina romboédrica ou hexagonal, o Fe não está substituído ou está parcialmente substituído por outro elemento e quando o material magnético com a referida fórmula geral é derivado de um composto intermetálico com estrutura cristalina tetragonal, o Fe está parcialmente substituído por qualquer elemento do grupo IIIA ou IVA da tabela periódica ou por um metal de transição de outro grupo ainda com a condição de que, no caso de materiais derivados das referidas estruturas cristalinas romboédrica ou hexagonal, o elemento X' não é boro quando o componente Z é antimônio ou bismuto.

Deve-se entender que o termo elemento das terras-raras, no presente invento, inclui os elementos ítrio e tório e que os grupos IIIA, IIIB, IVA, IVB e V da tabela periódica são os definidos pela versão CAS daquela tabela. Por estrutura cristalina hexagonal, romboédrica e tetragonal entendem-se compostos intermetálicos possuindo uma estrutura cristalina análoga a Th_2Ni_{17} , Th_2Zn_{17} e $ThMn_{12}$, respectivamente.

No caso em que o material é derivado de um composto intermetálico com estrutura cristalina hexagonal ou romboédrica, o elemento R pode ser apenas samário ou uma combinação de samário com um ou mais dos outros elementos das terras-raras, seleccionados entre lantânio, cério, neodímio, praseodímio, erbio, túlio, ítrio, e "mischmetal". R pode também ser itrio, cério, neodímio, gadolínio, terbíio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio, ou uma mistura de dois ou mais destes elementos. No caso em que o material é derivado de um composto intermetálico com estrutura cristalina tetragonal, R pode ser qualquer elemento das terras-raras, mas os elementos preferidos para R são cério, praseodímio, neodímio, terbíio, disprósio, hólmio ou uma mistura de dois ou mais destes elementos. São particularmente preferidos o neodímio ou o praseodímio sozinhos ou em combinação com outros elementos.

No caso dos materiais hexagonais ou romboédricos, como mencionado anteriormente, o ferro pode estar substituído até 50%, mais preferivelmente até 33%, com outro elemento ou elementos. O elemento é preferivelmente um metal de transição magnético, mais preferivelmente cobalto.

No caso de materiais tetragonais, como mencionado anteriormente, o ferro está substituído com qualquer elemento do grupo IIIA ou IVA da tabela periódica ou com um metal de transição ainda não incluído nestes grupos. Os substituintes preferidos são o silício ou o alumínio ou qualquer um dos metais de transição, titânio, vanádio, molibdénio ou crómio.

Quando o elemento X' está incluído nos materiais, ele é preferivelmente carbono, boro, silício ou zircónio e o valor de "a" pode ser tão baixo quanto 0,1 com um máximo de 3. Preferivelmente, o valor de a+b é ≤ 3 .

O componente Z pode ser azoto, fósforo, arsénico, antimónio ou bismuto ou suas misturas e destes, o elemento particularmente preferido é o azoto. Por exemplo, três materiais de acordo com este aspecto do invento que demonstram as propriedades magnéticas melhoradas pretendidas são $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,1}\text{N}_{1,1}$ e

$\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_{0,8}$

Os materiais magneticos do invento apresentam propriedades magnéticas consideravelmente melhoradas relativamente aos materiais ate agora conhecidos. Primeiro, possuem temperaturas de Curie superiores a 400°C. Segundo, possuem anisotropia uniaxial suportavel melhorada como demonstrado pelos padrões de difracção de raios X do material após se ter aplicado um campo magnético. Terceiro, o momento magnetico e melhorado e finalmente o momento magnetico sofre pequena variação com o tempo ou com a temperatura próxima da temperatura ambiente. Estas propriedades magneticas intrinsecas melhoradas são todas muito favoráveis para aplicações em magnetes permanentes.

De acordo com um segundo aspecto do invento proporciona-se um processo para a modificação das propriedades magneticas de um composto intermetálico compreendendo pelo menos um ou mais elementos das terras-raras e o elemento ferro, no qual o ferro está substituído opcionalmente com outro elemento, processo este que compreende o aquecimento do referido composto intermetálico com um gás contendo pelo menos um elemento Z do grupo VA, na ausência substancial de oxigénio, para incorporar o referido pelo menos um, elemento Z, intersticialmente, na rede cristalina do composto intermetálico por uma reacção gás-sólido. Quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina tetragonal o ferro pode estar substituído por um elemento do grupo IIIA ou do grupo IVA da tabela periódica, ou por um metal de transição ainda não incluído nestes grupos.

Coloca-se o material amostra, preferivelmente num recipiente selado do qual se pode bombear o oxigénio e ao qual se pode adicionar o gás reactivo e que é aquecido do exterior. Eleva-se a sua temperatura até um máximo não excedendo cerca de 600°C. Opcionalmente o material intermetálico inicial mói-se por exemplo, a partir de um lingote, até um tamanho de particulas entre 0,5 e 50 micra de diâmetro antes do aquecimento num gás adequado. A gamma preferida é de 0,5 a 20 micra. Podem ser adicionados aditivos específicos tais como nióbio ou vanádio, para reduzir ou eliminar

o ferro livre presente no lingote facilitando o desenvolvimento da coercividade no material metálico modificado resultante.

Alternativamente, pode-se preparar o material inicial em fitas ou flocos finos por fiação em fusão, ou em pó por ligação mecânica ou fundição de pulverização.

O aquecimento pode prosseguir durante um período não excedendo 8 horas, mas o tempo exacto dependerá do gás e da geometria sólida do material inicial. O tempo de aquecimento preciso para qualquer material inicial é portanto facilmente calculável.

Os gases adequados para utilização no processo incluem aqueles que produzem radicais contendo átomos simples de um elemento do grupo VA em contacto com superfícies quentes tais como metal ou quartzo, ou por exposição a radiação de alta frequência, por exemplo hidretos gasosos de elementos do grupo VA.

Os materiais magnéticos preferidos do invento, nos quais o componente Z do grupo VA, inserido intersticialmente na rede cristalina é azoto, podem-se preparar a partir do material inicial intermetálico apropriado utilizando azoto, amoníaco ou hidrazina gasosos. Quando um composto intermetálico de fórmula R_2Fe_{17} , ou $RFe_{11}Ti$ por exemplo, é aquecido com azoto e se monitoriza a pressão do gás, ocorre uma diminuição na pressão que se inicia a cerca de $350^{\circ}C$ e continua até a temperatura atingir $650^{\circ}C$. A diminuição inicial na pressão atribui-se à reacção do azoto com o composto intermetálico exemplificado e à sua incorporação na rede cristalina do R_2Fe_{17} ou do $R(FeTi)_{12}$. Que um novo composto incorporando R, Fe e N se formou, confirma-se pelo facto que, após o processo de aquecimento, a amostra aumenta de peso e ha um aumento nos parâmetros da rede cristalina, i.e., no volume da célula unitária, como mostrado por difracção de raios X.

O processo de produção dos novos materiais preferidos pode-se também realizar utilizando amoníaco em vez de azoto. Neste caso há um aumento na pressão, iniciando-se a aproximadamente $350^{\circ}C$. O aumento na pressão explica-se pelo facto que a $350^{\circ}C$ o

amoníaco se decompõe em azoto e hidrogenio. O azoto é tomado pela amostra intermetálica, como é evidenciado por um ganho de peso e parâmetros da rede cristalina aumentados. Parece que uma vez que a temperatura exceda cerca de 650°C, o material recentemente formado se decompõe em alfa-Fe e nitritos do elemento ou elementos das terras-raras.

De acordo com um terceiro aspecto do invento, o novo material magnético produzido como descrito anteriormente no presente invento utiliza-se para a fabricação de magnetes permanentes.

Um processo preferido pelo qual isto se pode conseguir compreende a moagem do material magnético com um metal tal como alumínio, cobre ou zinco ou uma solda ou um pó orgânico ou resina, o alinhamento magnético do material por aplicação de um campo magnético e, depois, o aquecimento a uma temperatura não suficiente para decompor o material. Preferivelmente mói-se o material magnético com zinco. Este processo de formação de um ímã serve para aumentar a coercividade essencial para a formação dos ímãs.

As figuras e tabelas seguintes dão dados relacionados com as propriedades magnéticas de alguns compostos intermetálicos preferidos do invento e demonstram, como forma de exemplo, o melhoramento nas propriedades magnéticas relativamente aos materiais magnéticos conhecidos.

TABELA 1

Os dados nesta Tabela demonstram o efeito da incorporação de azoto, intersticialmente, na rede cristalina de compostos de fórmula R_2Fe_{17} em relação aos parâmetros da rede cristalina, temperatura de Curie (T_c) e magnetização espontânea por unidade de massa (σ_s). Prepararam-se estes compostos contendo azoto pelo processo de aquecimento em azoto gasoso de acordo com o invento.

Determinam-se os parâmetros da rede por difracção de raios X. R é representado por 12 elementos das terras-raras diferentes.

A magnetização espontânea por unidade de massa (σ_s) converte-se na magnetização espontânea por unidade de volume (M_s) multiplicando o valor σ_s pela densidade do material magnético.

Composto	Tipo de Estrutura	a (nm)	c (nm)	Tc (°C)	σ_s (J T ⁻¹ kg ⁻¹)
Ce ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0,847	1,232	-32	0
Ce ₂ Fe ₁₇ N _{2,8}	"	0,873	1,265	440	160
Pr ₂ Fe ₁₇	"	0,857	1,242	17	82
Pr ₂ Fe ₁₇ N _{2,5}	"	0,877	1,264	455	167
Nd ₂ Fe ₁₇	"	0,856	1,244	57	77
Nd ₂ Fe ₁₇ N _{2,3}	"	0,876	1,263	459	178
Sm ₂ Fe ₁₇	"	0,854	1,243	116	100
Sm ₂ Fe ₁₇ N _{2,3}	"	0,873	1,264	476	159*
Gd ₂ Fe ₁₇	"	0,851	1,243	204	46
Gd ₂ Fe ₁₇ N _{2,4}	"	0,869	1,266	485	115
Tb ₂ Fe ₁₇	"	0,845	1,241	131	51
Tb ₂ Fe ₁₇ N _{2,3}	"	0,866	1,266	460	96
Dy ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0,845	0,830	94	50
Dy ₂ Fe ₁₇ N _{2,8}	"	0,864	0,845	452	115
Ho ₂ Fe ₁₇	"	0,844	0,828	54	49
Ho ₂ Fe ₁₇ N _{3,0}	"	0,862	0,845	436	115
Er ₂ Fe ₁₇	"	0,842	0,827	23	32
Er ₂ Fe ₁₇ N _{2,7}	"	0,861	0,846	424	134
Tm ₂ Fe ₁₇	"	0,840	0,828	-13	0
Tm ₂ Fe ₁₇ N _{2,7}	"	0,858	0,847	417	137
Lu ₂ Fe ₁₇	"	0,839	0,826	-18	0
Lu ₂ Fe ₁₇ N _{2,7}	"	0,857	0,848	405	147
Y ₂ Fe ₁₇	"	0,848	0,826	52	92
Y ₂ Fe ₁₇ N _{2,6}	"	0,865	0,844	421	164

* valor extrapolado

Os dados apresentados na Tabela 1 demonstram que a fase de nitrito intersticial $R_2Fe_{17}N_b$, onde b é cerca de 2,6, existe ao longo de toda a série das terras-raras do Ce ao Lu. O volume da célula unitária da rede cristalina aumenta de 5 a 9% com a formação do nitrito e a temperatura de Curie, T_c , e a magnetização espontânea, σ_s , aumentam grandemente. Os dados indicam ainda que existem substituições entre nitritos de diferentes elementos das terras-raras de modo que propriedades tais como a magnetização ou o campo de anisotropia podem ser otimizados para aplicações particulares tendo em conta o custo do componente das terras-raras particular.

TABELA 2

Os dados na Tabela 2 demonstram o efeito nos parâmetros da rede cristalina, temperatura de Curie (T_c) e momento magnético espontâneo por unidade de volume (M_s), da incorporação de azoto na rede cristalina de compostos de fórmula: $Y_2Fe_{17}C_{1,0}$ e $Sm_2Fe_{17}C_{1,1}$. De novo se prepararam os novos compostos por aquecimento num gás contendo azoto de acordo com o invento.

Composto	Tipo de Estrutura	a (nm)	c (nm)	T_c (°C)	$\mu_0 M_s^*(T)$
$Y_2Fe_{17}C_{1,0}$	Th_2Ni_{17}	0,855	0,833	239	1,25
$Y_2Fe_{17}C_{1,0}N_{1,4}$	"	0,867	0,851	428	1,46
$Sm_2Fe_{17}C_{1,1}^{**}$	Th_2Zn_{17}	0,858	1,244	207	1,11
$Sm_2Fe_{17}C_{1,1}N_{1,1}$	"	0,873	1,270	471	1,53

* a 18°C

** os valores são sensíveis às condições do tratamento de calor após fundição das ligas.

Os dados demonstram novamente o melhoramento nas propriedades magnéticas, T_c , magnetização e volume da célula unitária, por incorporação intersticial de azoto na rede cristalina de compostos de fórmula geral $R_xFe_yX'_a$.

TABELA 3

Os dados apresentados nesta tabela demonstram a anisotropia uniaxial suportável melhorada com, como exemplo, compostos onde R é samário. O valor para a anisotropia uniaxial suportável representado pelo campo de anisotropia, Ba, em Tesla, obteve-se por alinhamento do eixo c romboédrico na direcção de um campo magnético aplicado. Das curvas de magnetização de pós orientados com o campo aplicado paralelo e perpendicular à direcção do alinhamento obtiveram-se os valores para Ba mostrados nesta tabela.

<u>Composto</u>	<u>Ba(T)</u>
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	< 1,0
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$	> 12,0
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,1}$	4,0
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,1}\text{N}_{1,0}$	> 8,0

TABELA 4

Os dados apresentados nesta Tabela dão valores deduzidos para as interacções de permuta ferro-ferro e ferro-terras-raras baseados na variação da temperatura de Curie para as diferentes terras-raras pesadas.

<u>Composto</u>	<u>$\eta_{\text{R-Fe}}(\mu_0)$</u>	<u>$\eta_{\text{Fe-Fe}}(\mu_0)$</u>
R_2Fe_{17}	225	181
$\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Ny}$	208	515

Deduziu-se que as interacções ferro-ferro aumentam por um factor de 2,5 nos novos compostos de nitrito, enquanto que as interacções ferro-terras-raras diminuem apenas ligeiramente.

TABELA 5

Os dados apresentados na Tabela demonstram o efeito da incorporação de azoto intersticialmente na rede cristalina de compostos de fórmula RFe_{11}Ti em relação aos parâmetros da rede cristalina (a e c), temperatura de Curie (T_c), campo hiperfino médio, B_{hf} , em Tesla, e anisotropia. Prepararam-se os materiais iniciais

por aquecimento num gás contendo azoto, de acordo com o processo do invento. As condições particulares do processo em cada caso são dadas na tabela.

Composto	a(nm)	c(nm)	T _c (°C)	B _{hf} (T)	anisotropia	processamento
Nd(Fe ₁₁ Ti)	0,856	0,478	270	21,5	eixo c	
Nd(Fe ₁₁ Ti)N _{0,7}	0,879	0,487	475	28,0	eixo c	40'a 450°C em N ₂
Sm(Fe ₁₁ Ti)	0,855	0,479	311	25,5	eixo c	
Sm(Fe ₁₁ Ti)N _{0,8}	0,864	0,484	496	29,1	plano c	30'a 480°C em N ₂
Sm(Fe ₁₁ Ti)N _{0,9}	0,865	0,486	490			calor a 550°C @10°/min em NH ₃
Dy(Fe ₁₁ Ti)	0,850	0,478	257	24,4	eixo c	
Dy(Fe ₁₁ Ti)N _{0,6}	0,867	0,480	473	28,2	eixo c	60'a 450°C em N ₂
Tb(Fe ₁₁ Ti)	0,852	0,479	281	24,2	eixo c	
Tb(Fe ₁₁ Ti)N _{0,5}	0,864	0,482	477	28,5	eixo c	40'a 450°C em N ₂
Y(Fe ₁₁ Ti)	0,851	0,479	251	23,5	eixo c	
Y(Fe ₁₁ Ti)N _{0,8}	0,862	0,481	460	28,8	eixo c	60'a 480°C em N ₂

A incorporação intersticial de um elemento do grupo VA da tabela periódica, para o qual o exemplo é o azoto, em compostos intermetálicos seleccionados de fórmula R₂Fe₁₇ ou R₂Fe₁₇Xⁿ_a ou R(FeM)₁₂ ou R₂(FeM)₁₇ onde M é um elemento substituinte definido como anteriormente, e as propriedades magnéticas melhoradas assim conseguidas, são ainda demonstradas pelos dados apresentados nas figuras nas quais:

A figura 1 é uma curva termopiezica para a absorção de azoto gasoso pelo Y₂Fe₁₇, mostrando a queda na pressão do gás na câmara, à medida que o azoto é tomado pela amostra. Os valores da pressão com o arrefecimento demonstram que o azoto permanece absorvido pela amostra de Y₂Fe₁₇;

A figura 2 mostra a reacção isotérmica do azoto com Y₂Fe₁₇ em pó, possuindo um tamanho dos grãos médio de, aproximadamente, 2 micra de diâmetro a 400°C, 450°C e 500°C, sendo o valor de y o número de moles de átomos de azoto incorporados numa mole da



amostra. Os dados indicam que a gama de temperaturas ótima para as operações do processo do invento é entre cerca de 450°C e 600°C;

A figura 3 é uma curva termopiézica para a absorção de amoníaco gasoso pelo Y_2Fe_{17} a uma atmosfera de aproximadamente 10^5 Pa (1 bar). As curvas de aquecimento demonstram um aumento na pressão devido à tomada de azoto do amoníaco. Há um aumento no peso após o aquecimento da amostra a 550°C que se atribui à absorção de azoto.

A figura 4 mostra os espectros Mössbauer de ^{57}Fe , à temperatura ambiente, do Y_2Fe_{17} antes (a) e após (b) o aquecimento a 500°C em 10^5 Pa (1 bar) de amoníaco. A variação na temperatura de Curie e no momento magnético estão reflectidas nos espectros Mössbauer de ^{57}Fe nos quais o campo hiperfino médio a 20°C, $\langle B_{hf} \rangle$ aumenta de 10 Tesla para o Y_2Fe_{17} até 30 Tesla para o $Y_2Fe_{17}N_{2,6}$;

A figura 5 mostra os modelos de difracção de raios X do Y_2Fe_{17} em pó aquecido num analisador termopiézico em azoto a 10°C/minuto até às temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C, 700°C e 850°C. Os pós do composto de fórmula R_2Fe_{17} onde R é outro elemento das terras-raras comportam-se de um modo semelhante.

A figura mostra o aparecimento de uma fase com parâmetros de rede expandidos que coexiste com a fase não expandida após o tratamento até 550°C. A fase do $Y_2Fe_{17}N_{2,6}$ forma-se claramente a 600°C e com aquecimento até 700°C, ou superior, a liga decompõe-se em YN e αFe ;

A figura 6 mostra os padrões de difracção de raios X do Y_2Fe_{17} em pó após aquecimento em azoto gasoso isotermicamente a 500°C durante duas horas. O tratamento prolongado de calor produz o composto $Y_2Fe_{17}N_{2,6}$ a uma temperatura inferior à que é mostrada na figura anterior, mas o tratamento adicional de calor a 850°C resulta na decomposição em YN e αFe .

A figura 7 é uma curva termopiézica para o $Y_2Fe_{17}C_{1,0}$ aque-

cido desde a temperatura ambiente numa atmosfera de aproximadamente 10^5 Pa (1 bar) de amoníaco. Novamente se observa um aumento na pressão a cerca de 370°C .

A figura 8 mostra a dependência da temperatura de Curie (a), $T_c(^{\circ}\text{C})$, e do volume de célula unitária da rede (b), $V(\text{\AA}^3)$, com a temperatura de aquecimento máxima, T_m , para o $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$. Para a amostra tratada a 450°C e 500°C coexistem duas fases do tipo R_2Fe_{17} , uma com volume da célula unitária maior e temperatura de Curie superior, e a outra com volume da célula unitária menor e temperatura de Curie inferior. Quanto mais a rede cristalina se expande, mais alta é a temperatura de Curie. Há também um aumento substancial no momento magnético espontâneo ($\mu_0 M_s$) para 1,46 Tesla (ver tabela 2);

A figura 9 mostra os espectros Mössbauer à temperatura ambiente do $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,0}$ antes (a) e após (b) o aquecimento em 10^5 Pa (1 bar) de amoníaco a 550°C . O campo hiperfino médio a 18°C $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ aumenta de 25,3 Tesla para 30,8 Tesla após o tratamento com amoníaco;

A figura 10 é uma curva termopiézica para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,1}$ aquecido desde a temperatura ambiente numa atmosfera de aproximadamente 10^5 Pa (1 bar) de amoníaco. Novamente se mostra um aumento na pressão a cerca de 350°C . A análise da amostra após aquecimento a 600°C revela que o material retém a estrutura romboédrica (tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) com parâmetros de rede aumentados. Do aumento na massa estima-se que o teor em azoto é 1,1 de átomos de azoto por fórmula unitária $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,1}$;

A figura 11 é um padrão de difracção de raios X do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,1}\text{N}_{1,1}$ em pó antes (a) e após (b) a orientação num campo aplicado de 1,2 Tesla durante uma hora. A figura demonstra a forte anisotropia uniaxial possuída, em particular quando R é samário;

A figura 12 mostra as curvas de magnetização a 18°C de amostras orientadas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1,1}$ antes (a) e após (b) do tratamento em 10^5 Pa (1 bar) de amoníaco até 600°C . Mostram-se as curvas pa-

ra o campo aplicado paralelo ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao eixo de orientação. Destas curvas de magnetização obtêm-se os valores para $\mu_0 M_s$ mostrados na Tabela 2 e para B_a mostrados na Tabela 3;

A figura 13 mostra os padrões de difracção de raios X de a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em pó com um tamanho de partículas médio de $1\text{ }\mu\text{m}$ e b) o mesmo pó aquecido a 500°C em azoto gasoso durante duas horas para formar $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,4}$;

As figuras 14a e b mostram as funções de distribuição radial deduzidas a partir dos dados de estrutura fina de absorção de raios X, prolongada, nas mesmas amostras que na figura 13. O pico que aparece a $2,5\text{ }\text{\AA}$ mostra a presença de aproximadamente três átomos de azoto a uma distância de $2,5\text{ }\text{\AA}$ de um átomo de samário no nitrato;

As figuras 15a e b mostram a estrutura cristalina da estrutura romboédrica e hexagonal $2:17$, indicando os locais ocupados pelo azoto; a figura 15a é a estrutura cristalina romboédrica e a figura 15b é a estrutura cristalina hexagonal. Os círculos grandes representam as terras-raras, os círculos sombreados pequenos representam o ferro e os círculos pretos pequenos representam os locais de azoto 9e ou 6h.

A figura 16 é um histograma da distribuição dos tamanhos das partículas de um pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ típico utilizado para a absorção de azoto;

A figura 17 mostra a variação do coeficiente de difusão para o azoto no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em pó, como função do inverso da temperatura.

A figura 18 mostra as curvas de magnetização a 18°C para uma amostra orientada de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ após tratamento com amoníaco. Novamente mostram-se as curvas para o campo aplicado paralelo ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao eixo de orientação. Destas curvas obtêm-se os valores do campo de anisotropia, B_a , como mostrados na tabela 3. O valor de B_a para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ é dado como $> 12,0$ Tesla, mas de facto, as curvas mostradas na figura indicam que este pode ser

tão alto quanto 20 Tesla;

A figura 19(a) é uma curva termopiezica para um po feito de um lingote fundido de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ aquecido em azoto. A figura 19(b) é uma curva termopiezica para um po feito de um lingote e temperado durante 100 horas a 950°C e aquecido em azoto. As diferenças nos dois conjuntos de curvas demonstram claramente que a temperatura do tratamento requerida para formar a fase $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Nb}$ varia dependendo da composição metalúrgica do lingote utilizado para fazer o po;

A figura 20 mostra padrões de difracção de raios X dos compostos $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ e $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,7}$ após um campo aplicado de 1,2 Tesla. No caso do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ o eixo c está alinhado em paralelo com campo aplicado indicando anisotropia uniaxial forte. No entanto, no caso em que R é Nd ou Er, ha uma tendência para o eixo c estar alinhado perpendicularmente à direcção do campo magnético aplicado;

A figura 21 mostra a estrutura cristalina do composto tetragonal 1:12 mostrando os locais ocupados pelo azoto. O código dos círculos é descrito como para as figuras 15a e 15b;

A figura 22 mostra um traço termopiezico para a absorção de azoto gasoso pelo $\text{Sm}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$. Aqueceu-se o material a uma velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ a aproximadamente 10^5 Pa (1 bar) de azoto. A figura demonstra que a gama de temperaturas optima para a operação do processo é similar à dos compostos R_2Fe_{17} ;

A figura 23 mostra os espectros Mössbauer de ^{57}Fe à temperatura ambiente do $\text{Sm}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$ antes (a) e depois (b) do aquecimento num gas contendo azoto, de acordo com o invento. O campo hiperfino médio aumenta de 25,5 Tesla em (a) para 29,1 Tesla em (b), reflectindo as variações na temperatura de Curie e no momento magnético do ferro.

A figura 24 mostra padrões de difracção de raios X de pós de $\text{Sm}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$ (a) e $\text{Sm}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})\text{N}_{0,8}$ (b) orientados num campo mag-

netico de 1,2 Tesla. A forte anisotropia uniaxial do $\text{Sm}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$ transforma-se em anisotropia no plano suportavel no nitrato intersticial $\text{SmFe}_{11}\text{TiN}_{0,8}$ demonstrando uma variaçao no sinal no coeficiente do campo cristalino de segunda ordem, A_{20} , de negativo para positivo. Dai a forte anisotropia uniaxial observada para compostos de estrutura 1:12 intersticialmente modificada de elementos das terras-raras com um coeficiente de Stevens negativo, $\alpha_J(\text{Nd}, \text{Er}, \text{Im})$, neodimio em particular;

A figura 25 é uma ilustraçao dos átomos de azoto intersticiais em torno do elemento das terras-raras na estrutura romboédrica ou hexagonal 2:17 (a) e na estrutura tetragonal 1:12 (b). O gradiente de campo eléctrico sentido pelo elemento das terras-raras, quantificado na parâmetro A_{20} , é principalmente produzido pelos átomos intersticiais vizinhos nos materiais do invento. É negativo para a configuraçao dos compostos 2:17 e positivo para a configuraçao dos compostos 1:12;

A figura 26 ilustra alguns dos efeitos da substituiçao do ferro por cobalto em materiais do invento possuindo estrutura cristalina romboédrica ou hexagonal.

A figura 26(a) indica o teor em azoto conseguido pelo tratamento de pós finamente divididos do composto de fórmula do tipo $\text{R}_2(\text{Fe}_{17-c}\text{Co}_c)\text{Nb}$ onde c é o numero de átomos de cobalto no azoto gasoso a temperaturas na gama entre 400-600°C.

A figura 26(b) ilustra uma largura máxima na magnetizaçao com um substituto metal de transiçao onde R é Y e $c = 0,2$.

A figura 26(c) mostra que os substituintes metais de transiçao têm uma contribuicao positiva para a anisotropia quando c é $>0,1$;

A figura 27 é uma ilustraçao do desenvolvimento de histerese num pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ compreendendo curvas de desmagnetizaçao do primeiro e segundo quadrantes de amostras alinhadas e magnetizadas num campo pulsante de 8 Tesla. Os dados representados são co-



mo se segue:

- a) Pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ disperso em resina epoxido.
- b) Pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ moído com Zn em pó (25% em peso).
- c) Pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ moído com Zn em pó (15% em peso) e tratado com calor a 400°C durante duas horas.

A figura 27 indica as propriedades magneticas de magnetes permanentes produzidos a partir dos materiais magneticos do invento e processos pelos quais se podem desenvolver a coercividade e a histerese. Por exemplo em 21(c) o material mói-se com 15% em peso de Zn e aquece-se a 400°C para produzir um magnete possuindo uma coercividade de 0,5 Tesla e um produto de energia máxima de 86 KJm^{-3} .

Os dados mostrados na figura 27 estabelecem concludentemente que o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ e os compostos relacionados do invento podem-se processar eficazmente para produzir os magnetes.

Adicionalmente, podem-se aproveitar peliculas finas de materiais do invento para registadores magnéticos ou magneto-ópticos.

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de modificação das propriedades magnéticas de um composto intermetálico compreendendo pelo menos um ou mais elementos das terras-raras e o elemento ferro, no qual o ferro esta opcionalmente substituído com outro elemento, processo este caracterizado por compreender o aquecimento do referido composto intermetálico com um gás contendo pelo menos um elemento Z do grupo VA, na ausência substancial de oxigênio, para incorporar intersticialmente o referido, pelo menos um, elemento Z na rede cristalina do composto intermetálico através de uma reação gás-sólido.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o ferro estar substituído por qualquer elemento do grupo IIIA ou do grupo IVA da tabela periódica ou por um metal de transição de outro grupo, quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina tetragonal.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizado por o gás ser um gás que produz radicais contendo átomos simples do elemento Z do grupo VA, em contacto com superfícies quentes, tais como de metal ou quartzo, ou por exposição a radiação de alta frequência.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o gás ser um hidreto gasoso do elemento Z do grupo VA.

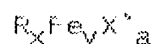
5 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o elemento Z do grupo VA ser azoto e o gás ser azoto, amoníaco ou hidrazina.

6 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por o referido composto intermetálico ser aquecido a uma temperatura que não exceda 650°C.

7 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o referido composto intermetálico ser moído até um tamanho de partículas de 1 a 50 micra de diâmetro.

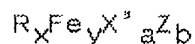
8 - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o referido composto moido ser aquecido durante até 8 horas.

9 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o composto intermetálico ter uma estrutura cristalina romboédrica hexagonal ou tetragonal e ter a fórmula geral:



na qual R é um ou mais elementos das terras-raras, X' é um elemento dos grupos IIIA, IIIB, IVA ou IVB da tabela periódica, x tem um valor de 0,5 a 2, y tem um valor de 9 a 19, a tem um valor de 0 a 3, em que, quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina romboédrica ou hexagonal, então Fe não está substituído ou está parcialmente substituído por outro elemento e em que, quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina tetragonal, então Fe está parcialmente substituído por qualquer elemento do grupo IIIA ou IVA da tabela periódica ou por um metal de transição de outro grupo.

10 - Processo de preparação de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o produto ser um material magnético de fórmula geral:



na qual R, X', x, y e a são definidos como na reivindicação 9, Z é um ou mais elementos do grupo VA da tabela periódica e b tem um valor de 0,3 a 3.

11 - Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado por a = 0 quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina tetragonal.

12 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 9 a 11, caracterizado por R ser samário ou neodímio.

13 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 9, 10 ou 12, caracterizado por R ser samário quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina hexagonal ou romboédrica.

14 - Processo de acordo com a reivindicação 9 ou reivindicação 10, caracterizado por R ser samário em combinação com um ou mais elementos das terras-raras seleccionados entre itrio, lantânio, cério, neodímio, érbio, tulio e "mischmetal", quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina hexagonal ou romboédrica.

15 - Processo de acordo com a reivindicação 9 ou reivindicação 10, caracterizado por R ser itrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, gadolínio, térbio, disprósio, érbio, tulio, itérbio ou lutécio ou uma mistura de dois ou mais destes elementos, quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina hexagonal ou romboédrica.

16 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10 ou 11, caracterizado por R ser itrio, tório, cério, praseodímio, neodímio, térbio, disprósio ou hólmio ou uma mistura de dois ou mais destes elementos, quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina tetragonal.

17 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 16, caracterizado por o elemento Fe estar substituído até 33% com um metal de transição.

18 - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o metal de transição ser cobalto quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina hexagonal ou romboédrica.

19 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10 ou 11, caracterizado por o elemento Fe estar parcialmente substituído por titânio, vanádio, molibdénio ou crómio, quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina tetragonal.

20 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações



9, 10 ou 11, caracterizado por o elemento Fe estar parcialmente substituído por alumínio ou silício quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina tetragonal.

21 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10, 12, 13, 14 ou 15, caracterizado por X' ser carbono, boro, silício ou zircônio e a ter um valor de 0,1 a 3, quando o composto intermetálico tem estrutura cristalina romboédrica ou hexagonal.

22 - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por $a+b \leq 3$.

23 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 22, caracterizado por Z ser azoto.

24 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 22, caracterizado por Z ser uma combinação de azoto com um ou mais outros elementos do grupo VA.

25 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 22, caracterizado por Z ser um ou mais de P, As, Sb e Bi.

26 - Processo de fabrico de um magnete permanente, caracterizado por compreender os passos de:

a) moagem de um composto intermetálico modificado, preparado de acordo com as reivindicações 1 a 25, com um metal tal como alumínio, cobre ou zinco ou com um pó orgânico ou resina,

b) produção de alinhamento magnético no referido composto modificado, por aplicação de um campo magnético, e

c) aquecimento do produto moído a uma temperatura suficientemente baixa para evitar a decomposição do composto modificado.

27 - Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado por se moer o composto intermetálico modificado com 5 a 20% em peso de zinco.

72 430

MGB/SCB/35686/018

-23-

Lisboa, 18. MAR. 1991

Por THE PROVOST, FELLOWS AND SCHOLARS OF
THE COLLEGE OF THE HOLY AND UNDIVIDED
TRINITY OF QUEEN ELIZABETH NEAR DUBLIN

- O AGENTE OFICIAL -

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'P' followed by several loops and a long horizontal stroke extending to the right.

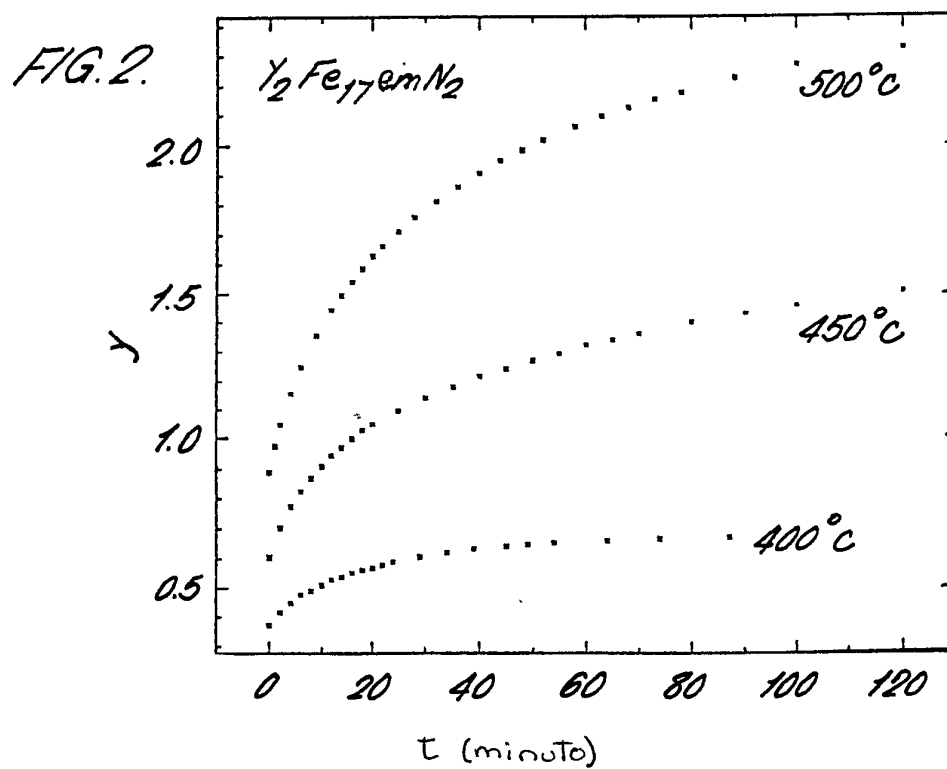
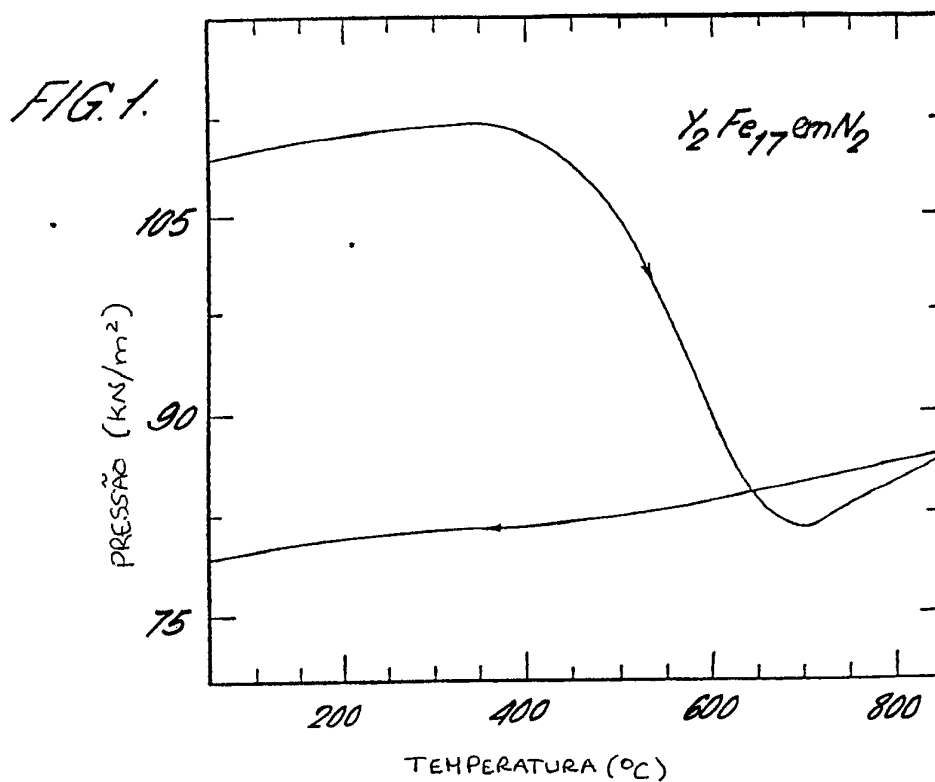


FIG. 3.

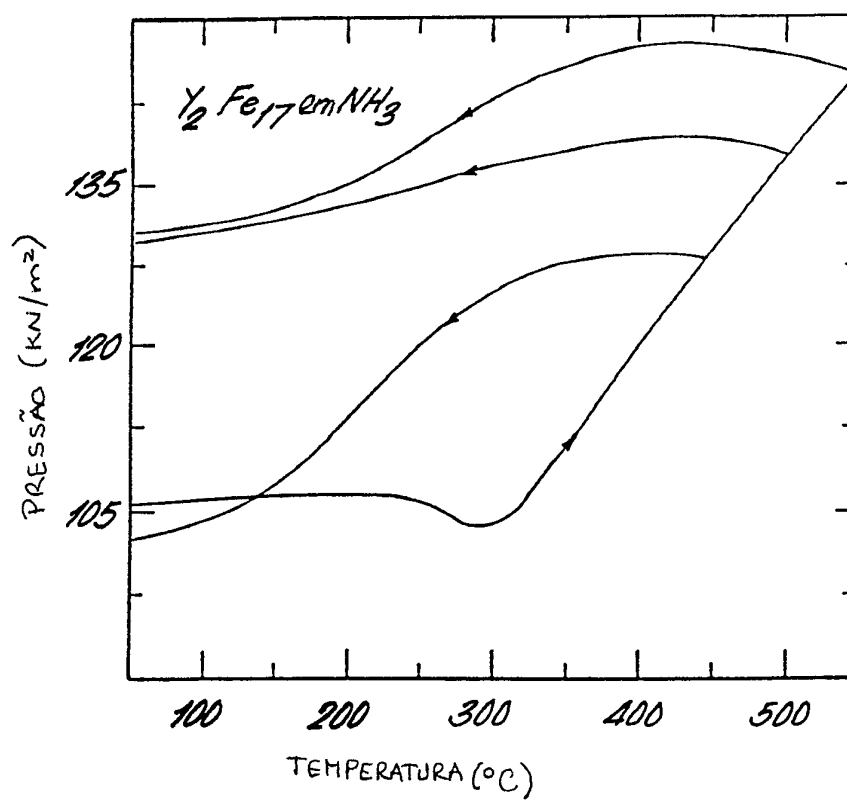


FIG. 4.

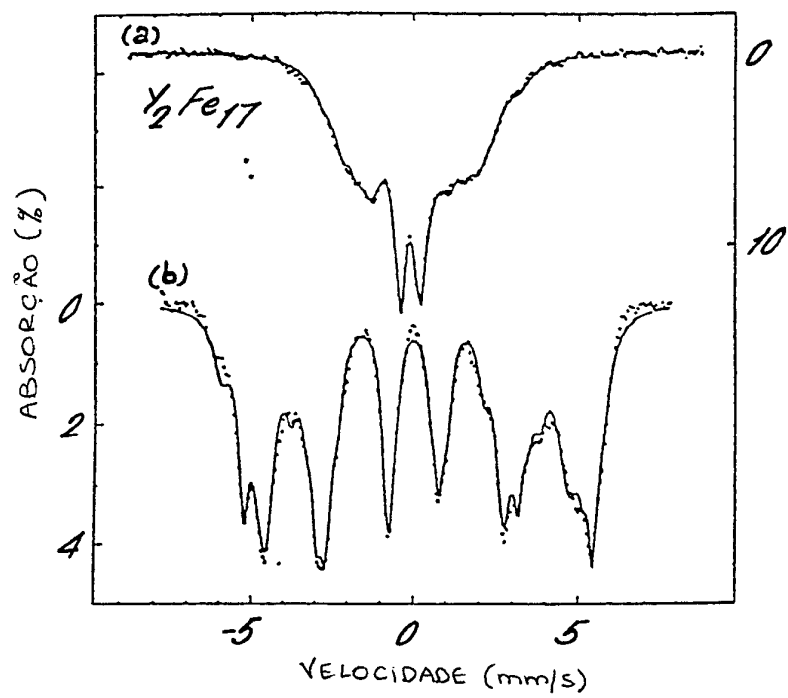


FIG. 7.

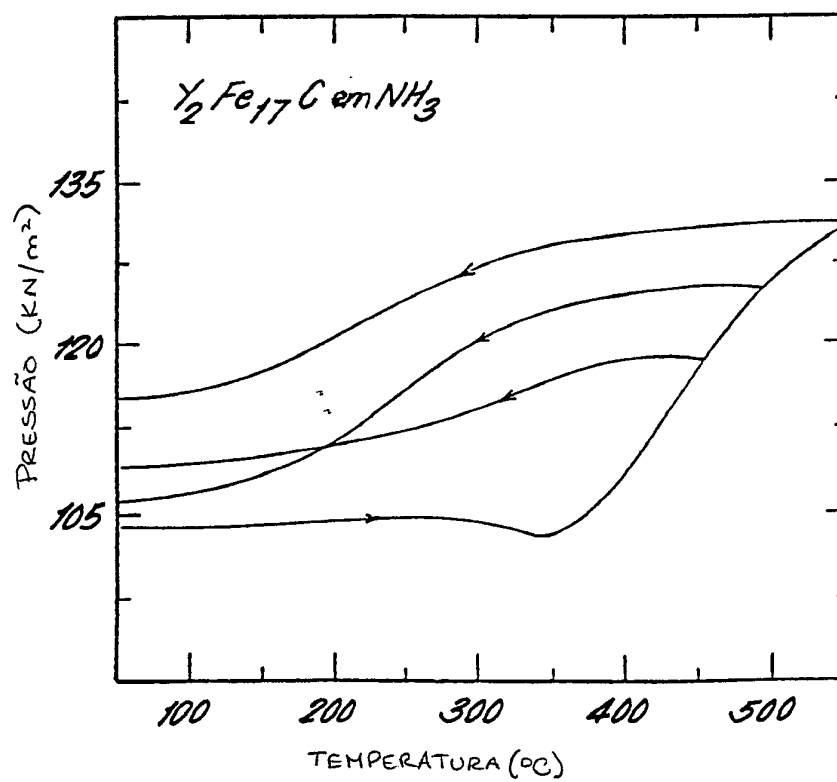


FIG. 5.

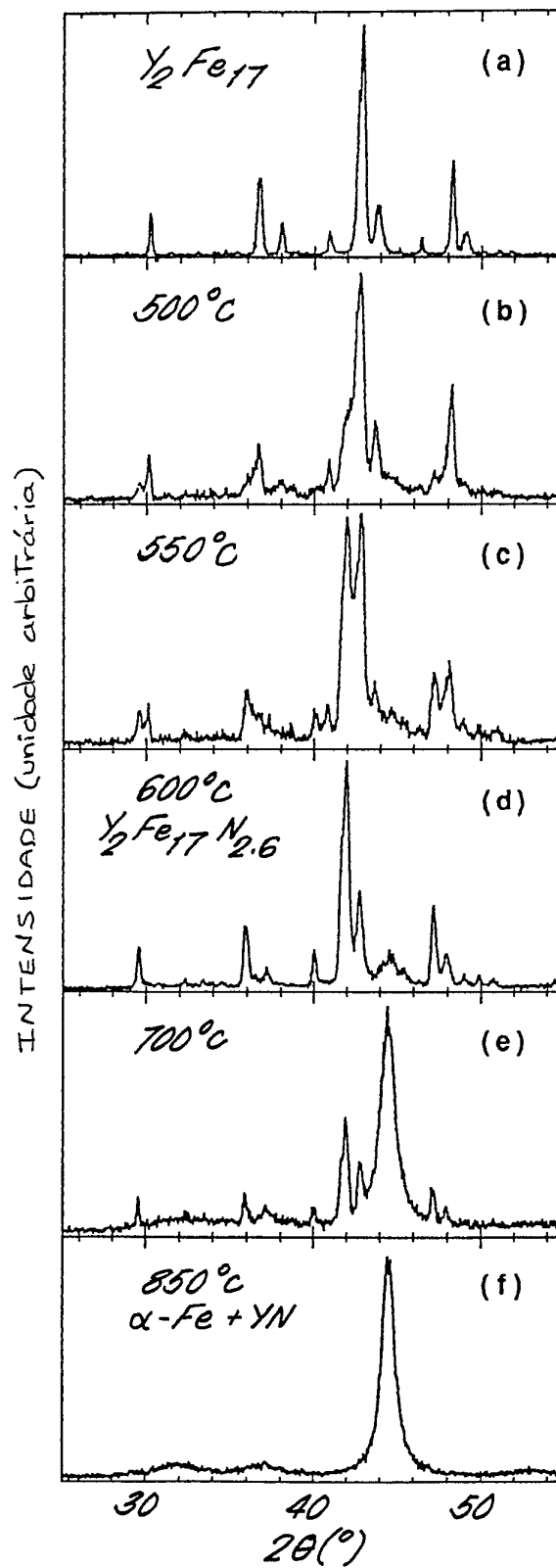


FIG. 6.

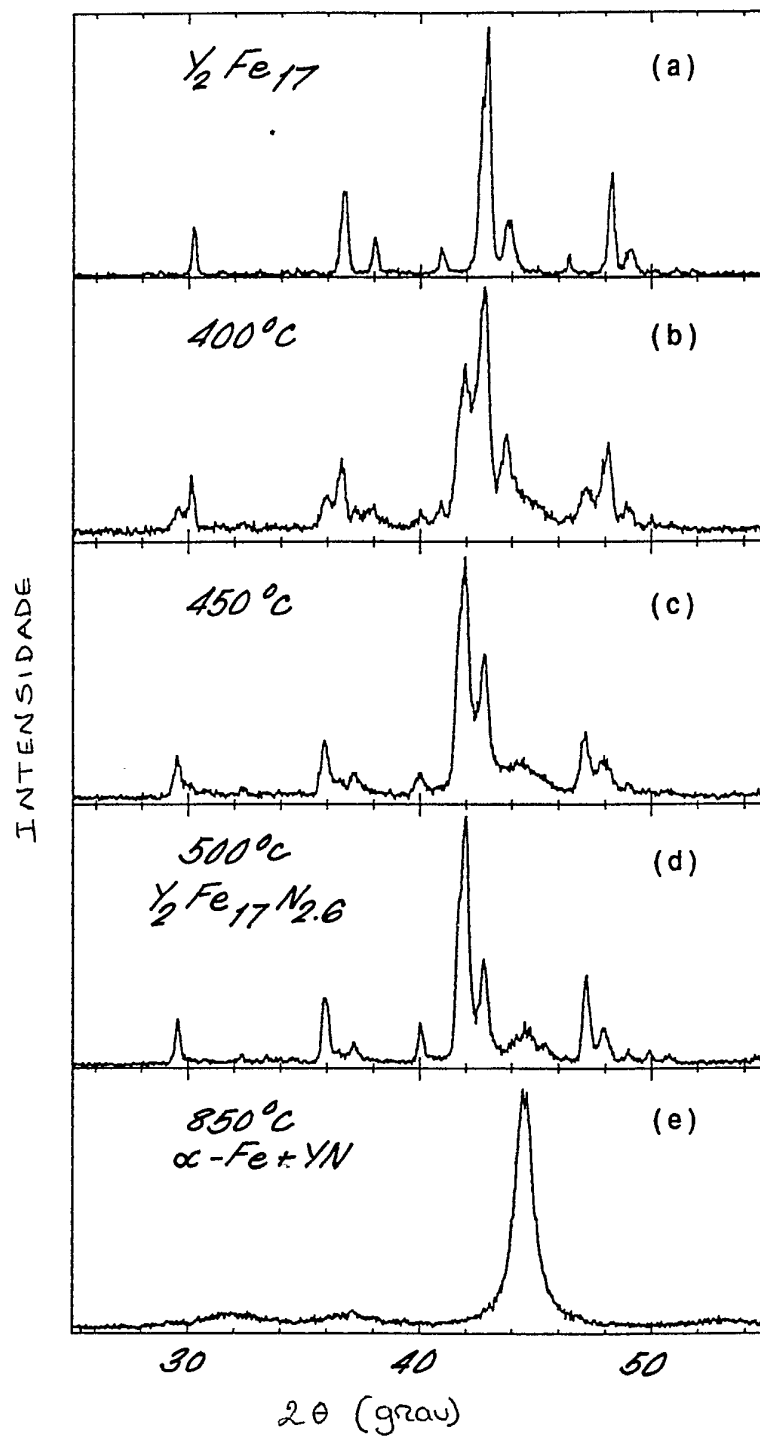


FIG. 8.

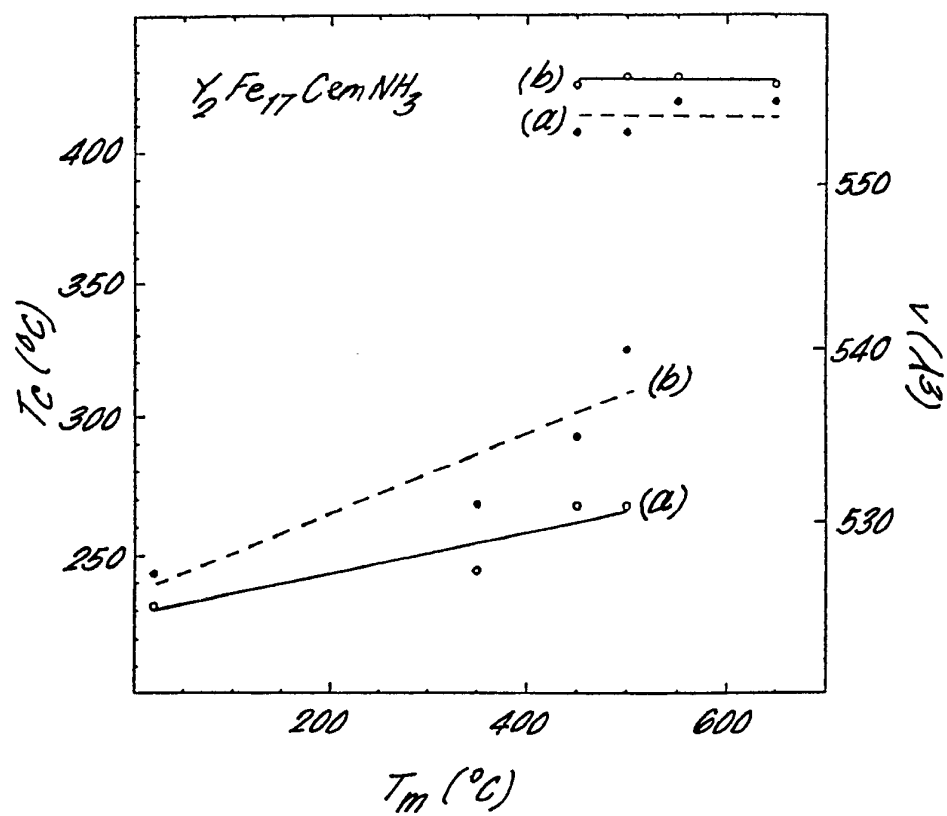


FIG. 9.

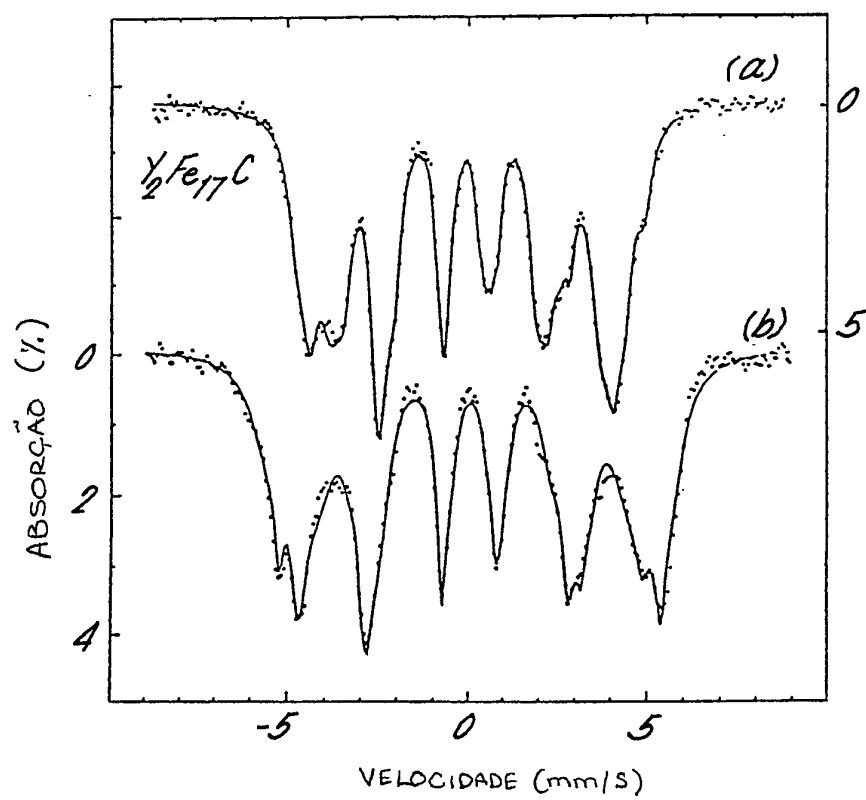




FIG. 10.

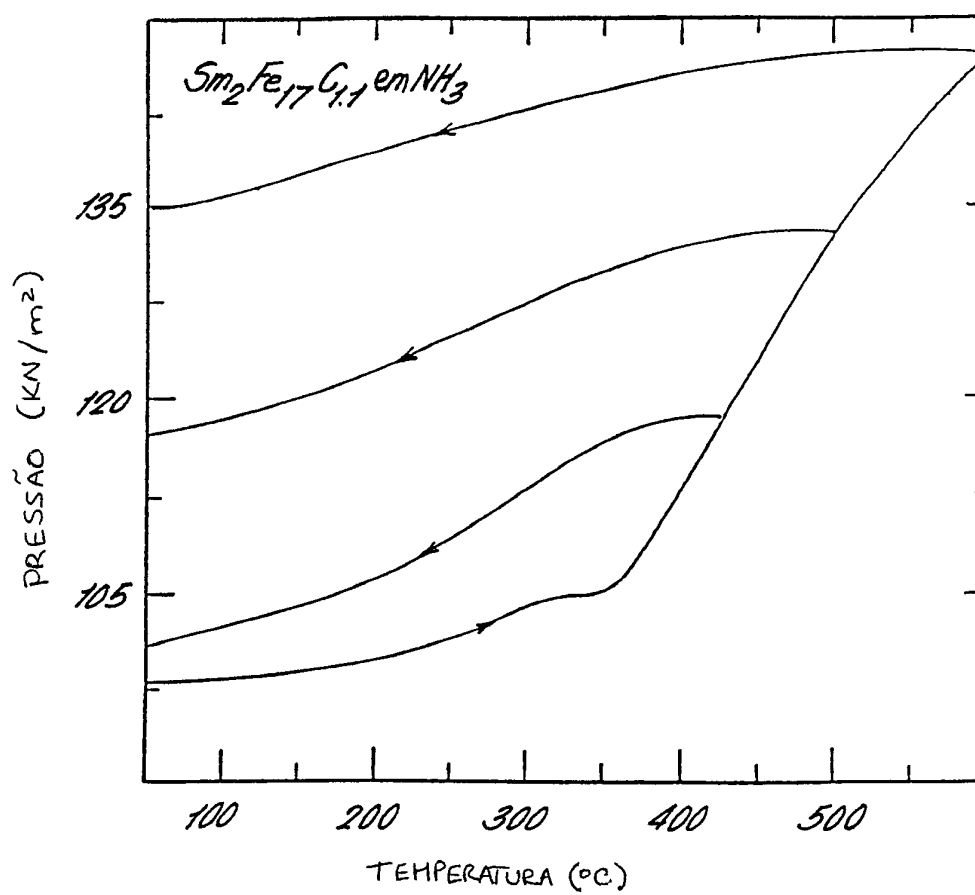




FIG. 11.

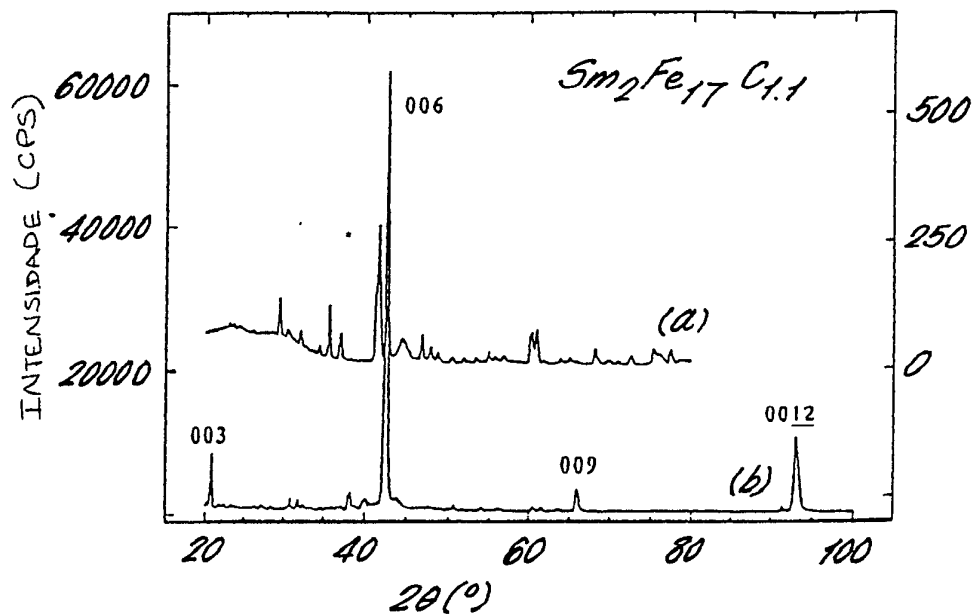
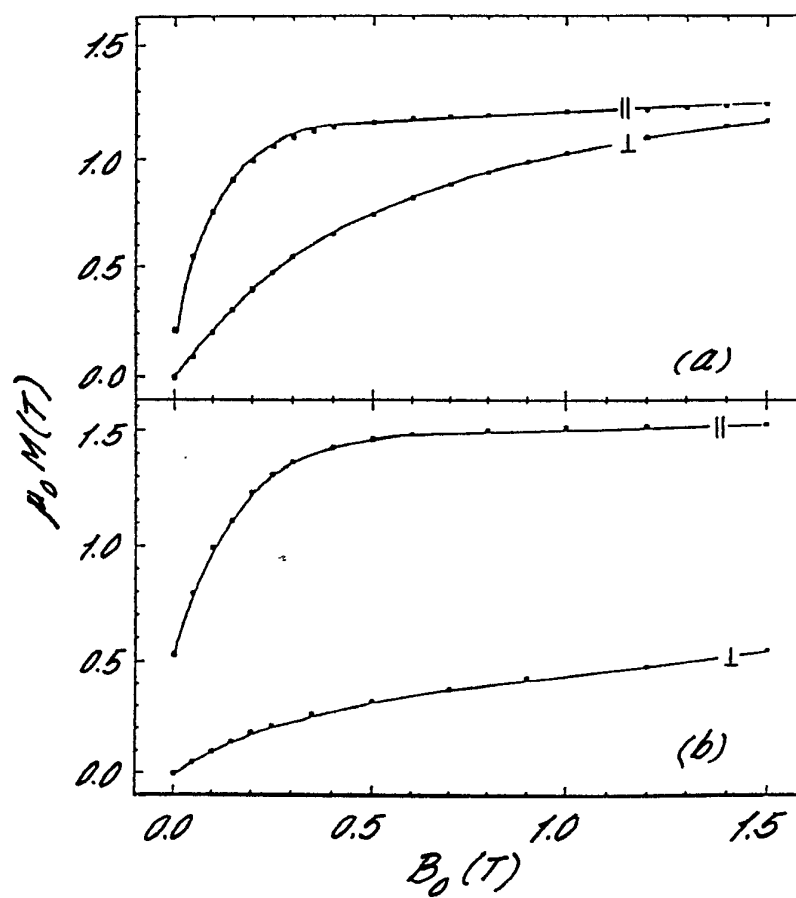


FIG. 12.



10/26

~~SECRET~~

FIG. 13.

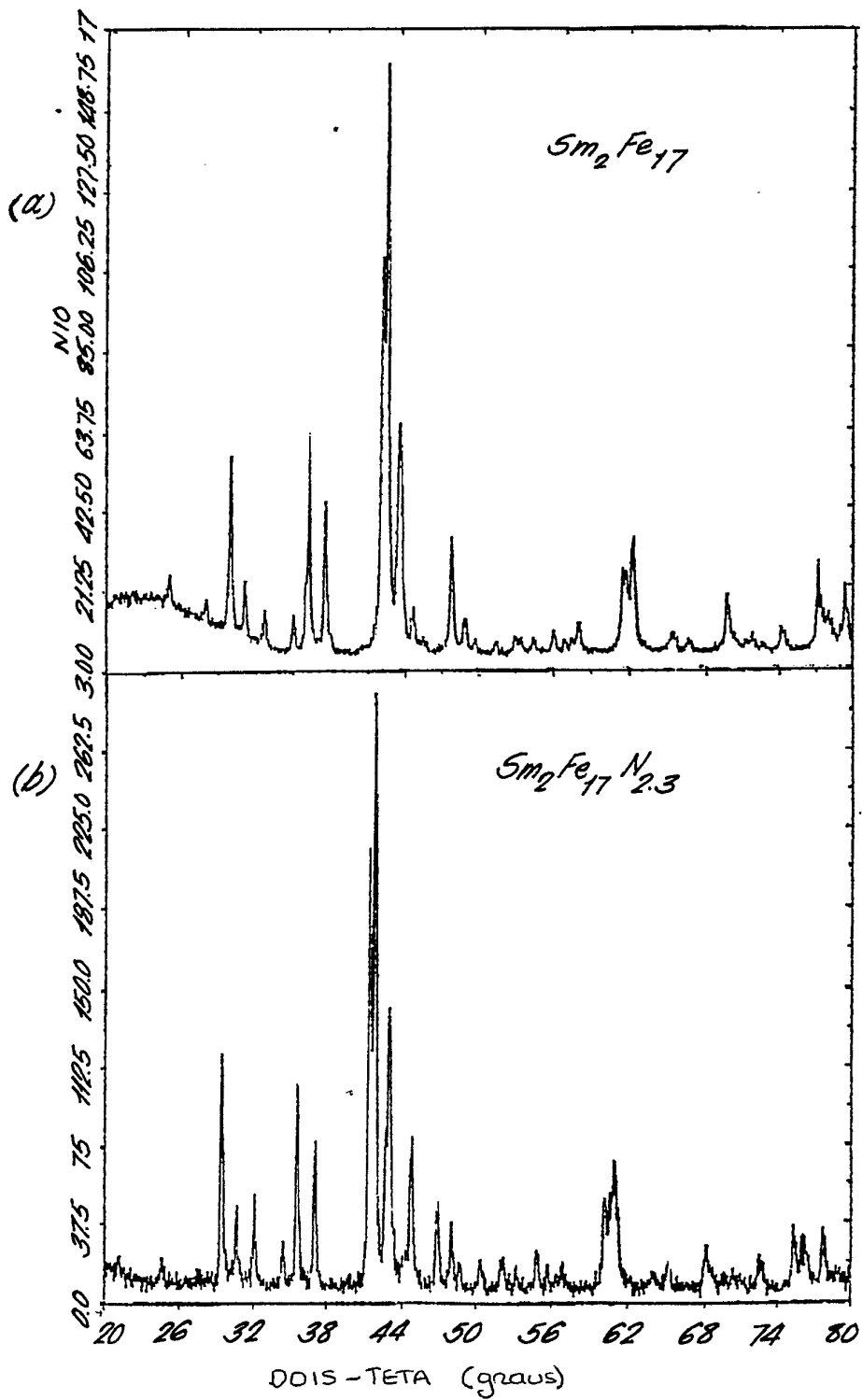


FIG. 14.

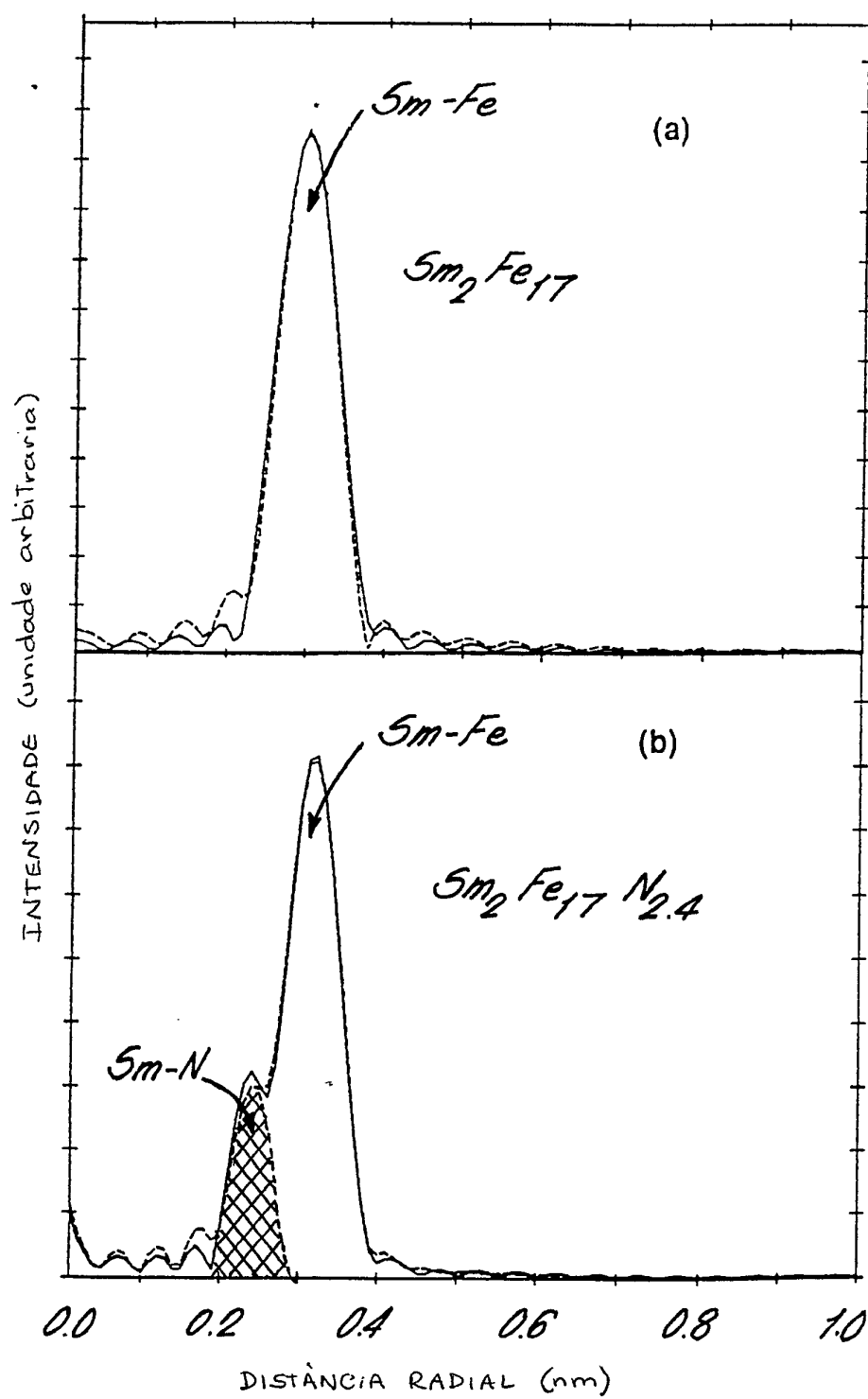


FIG. 15a.

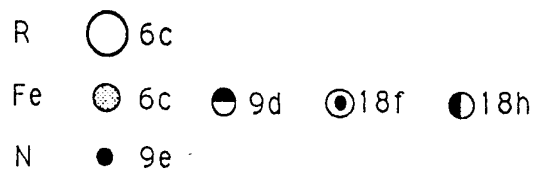
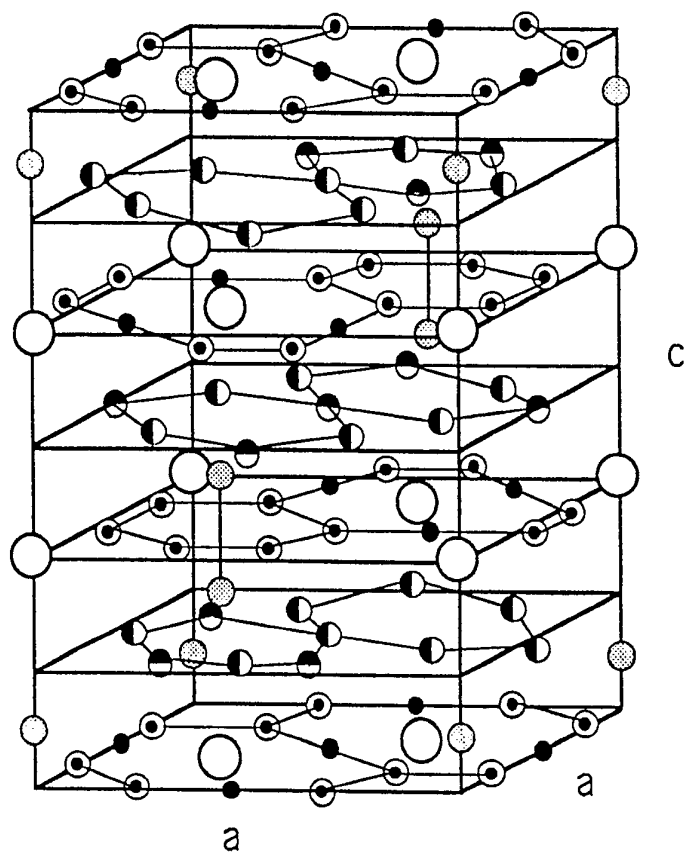


FIG. 15b.

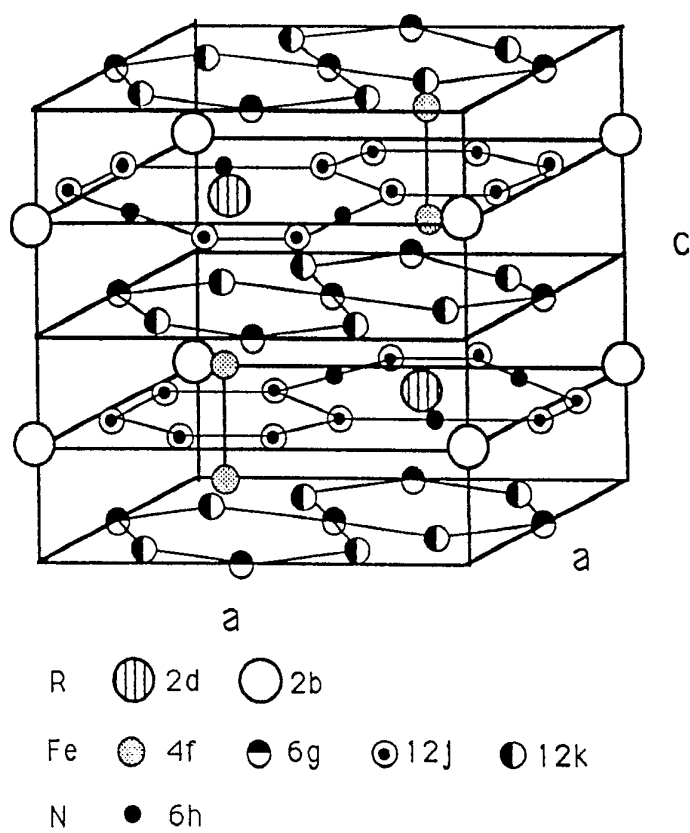


FIG. 16.

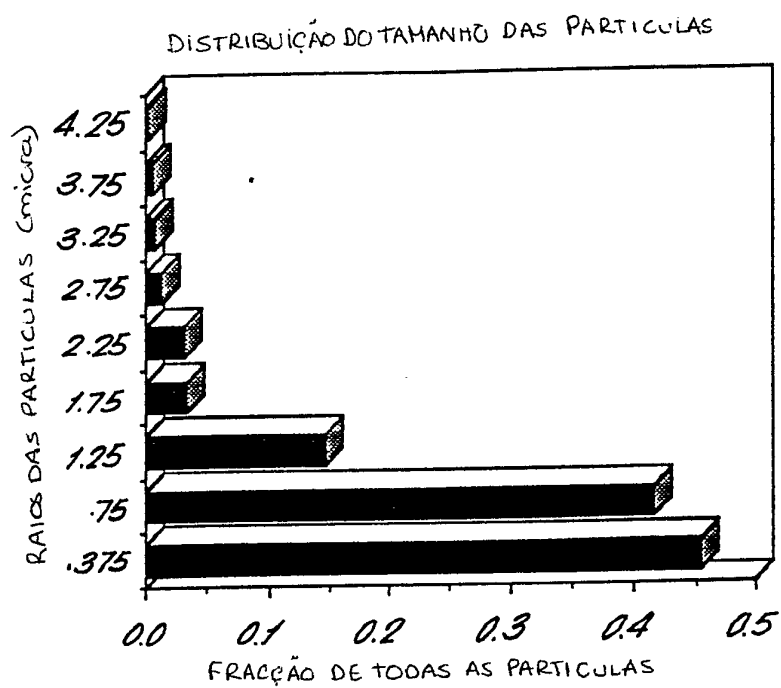


FIG. 17.

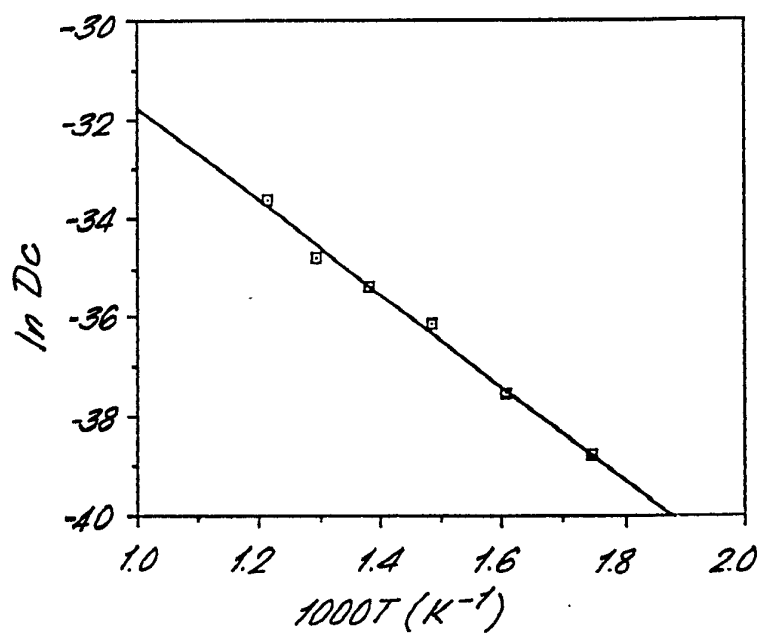


FIG. 18.

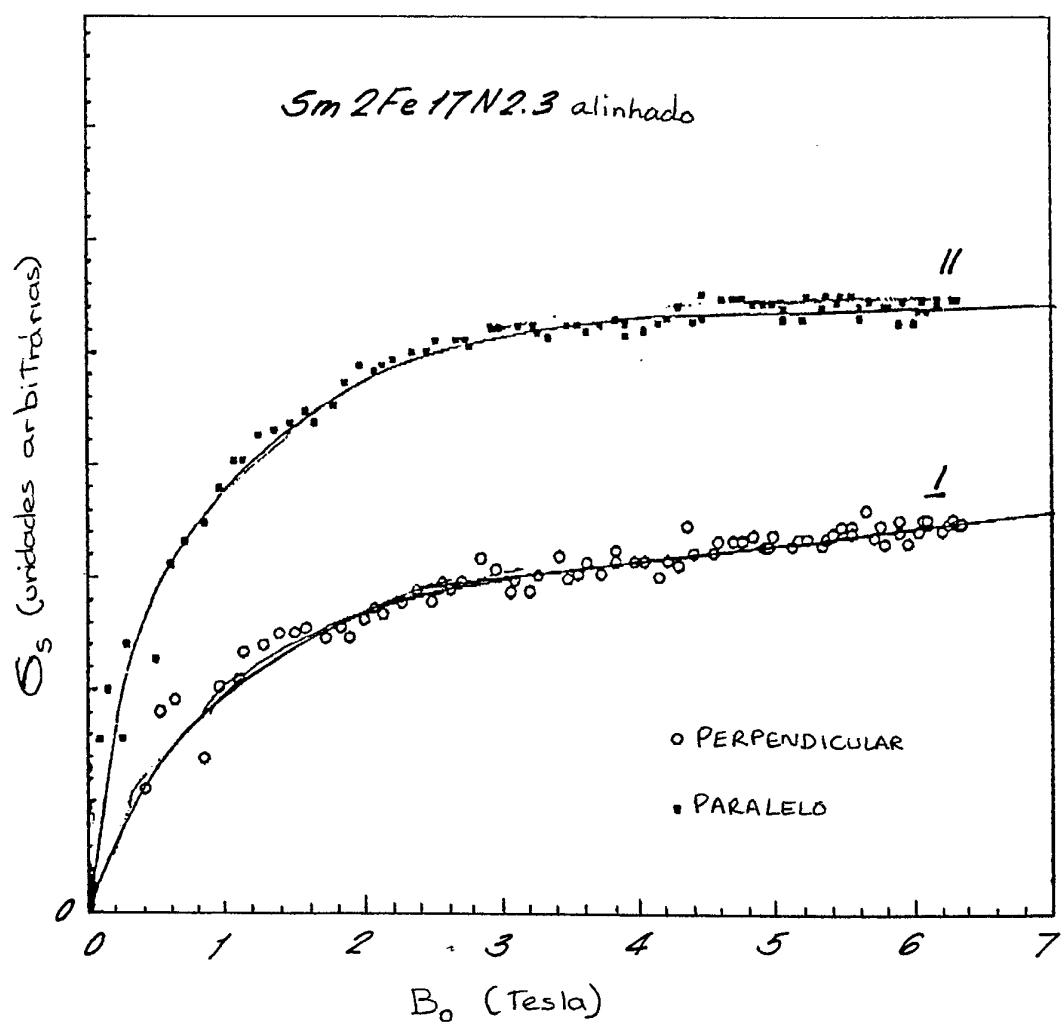


FIG. 19.

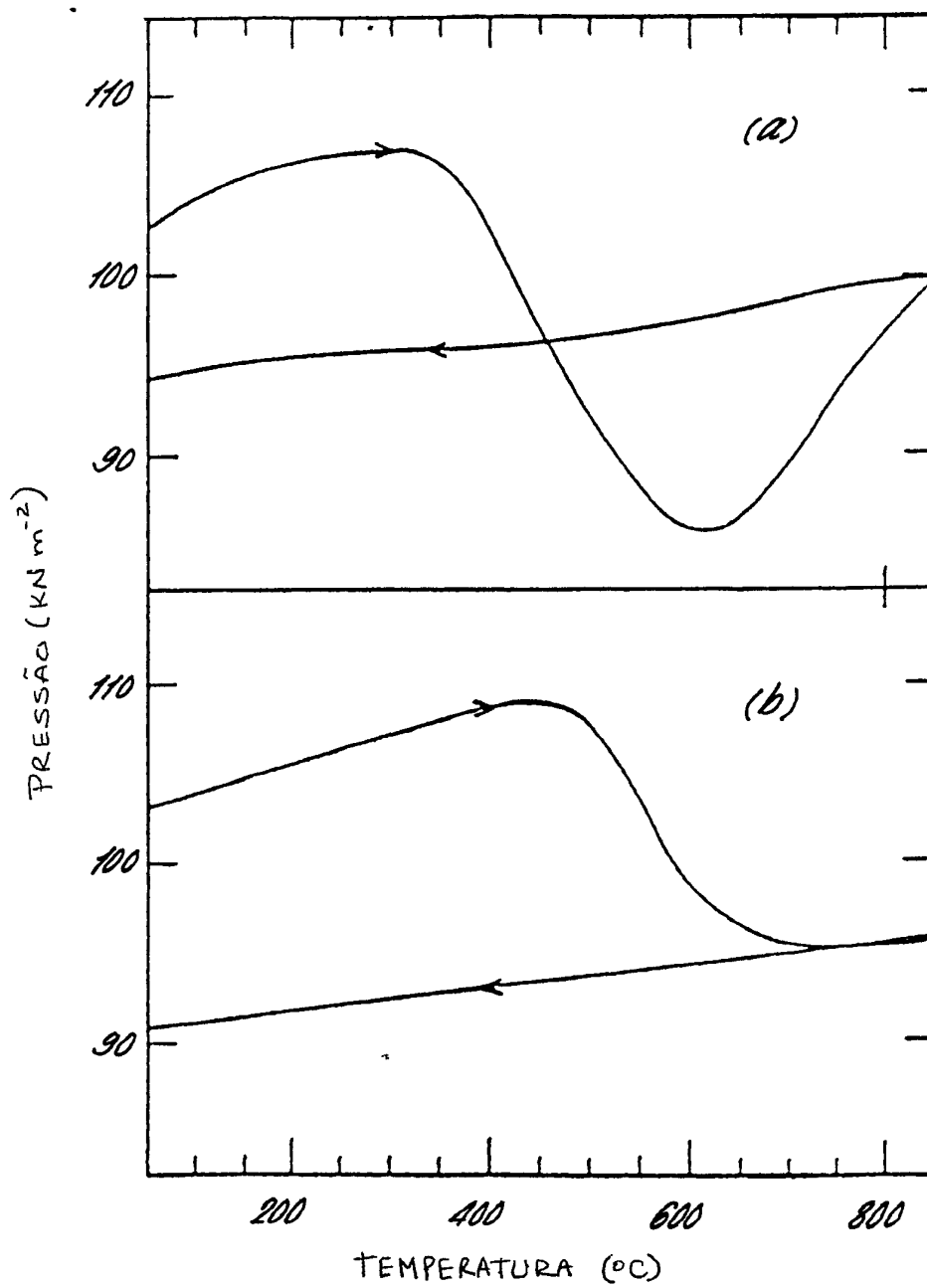


FIG. 20.

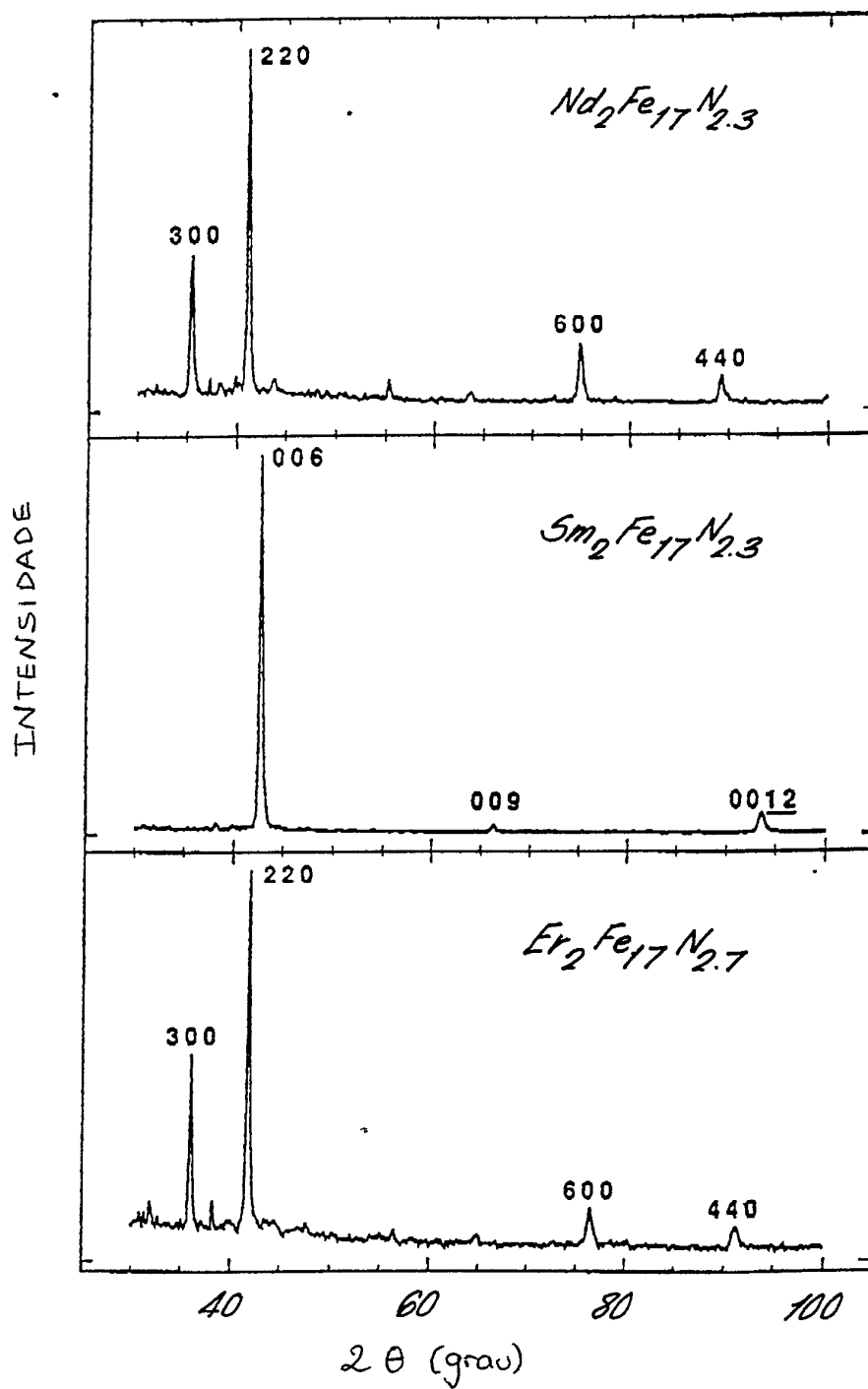


FIG. 21.

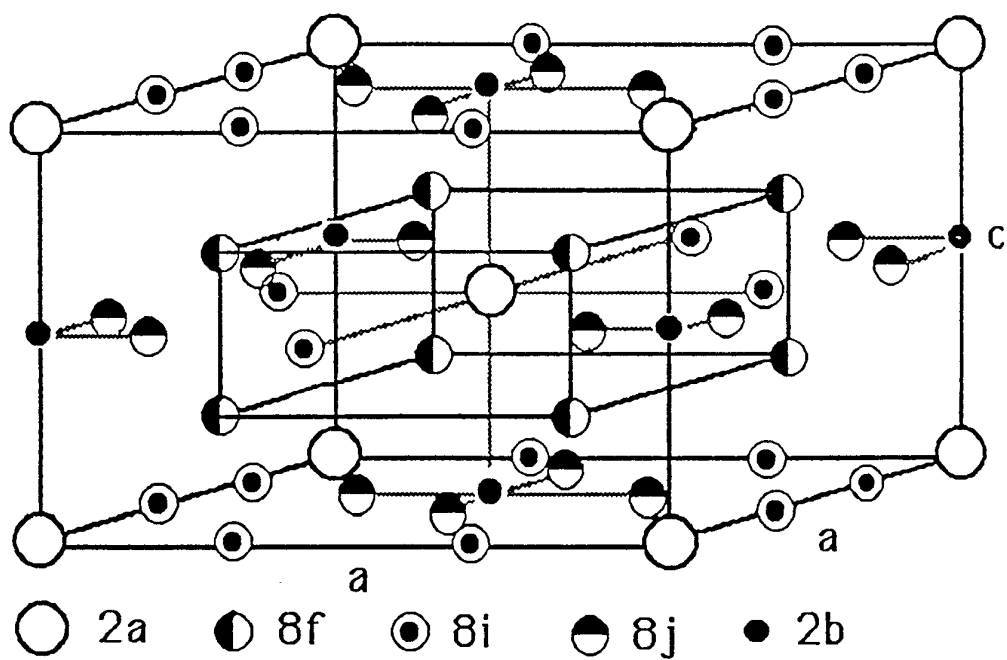


FIG. 22.

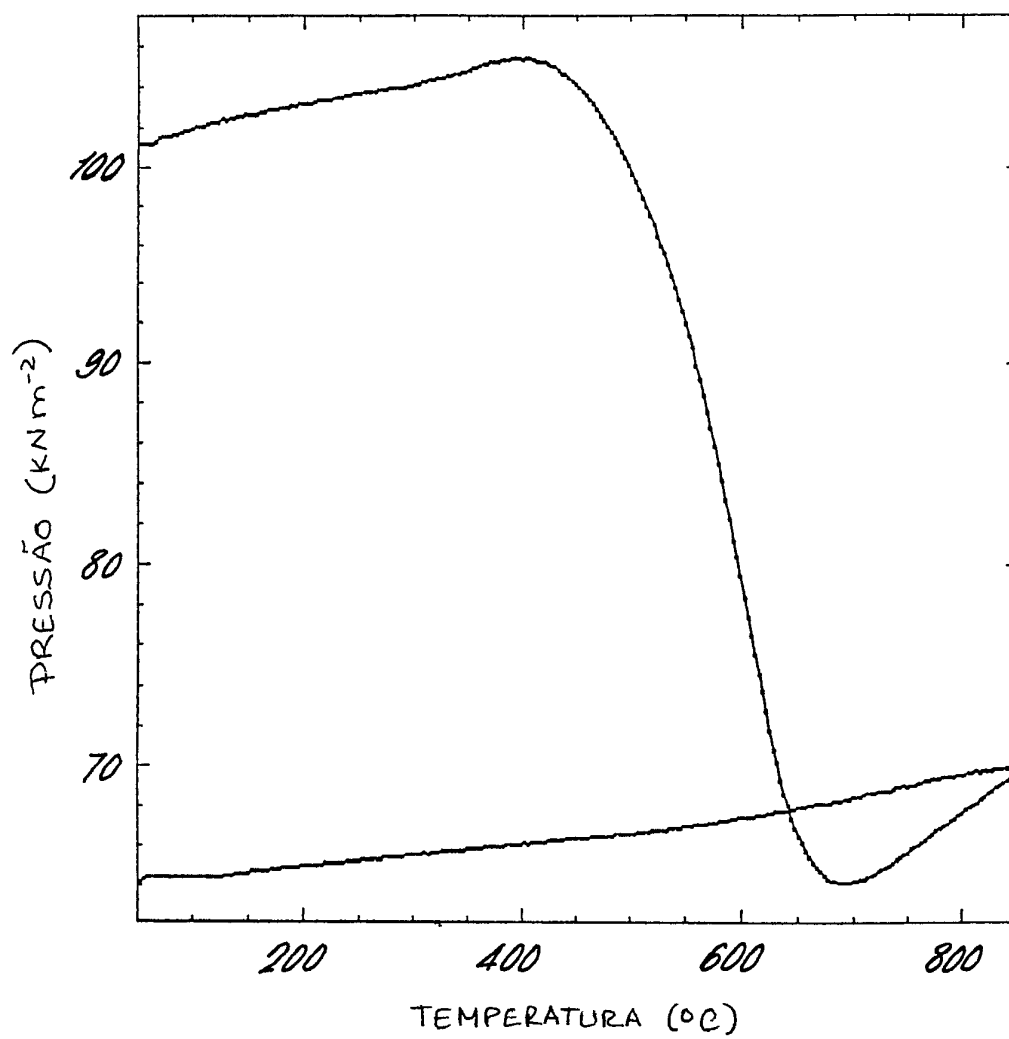
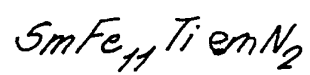


FIG. 23.

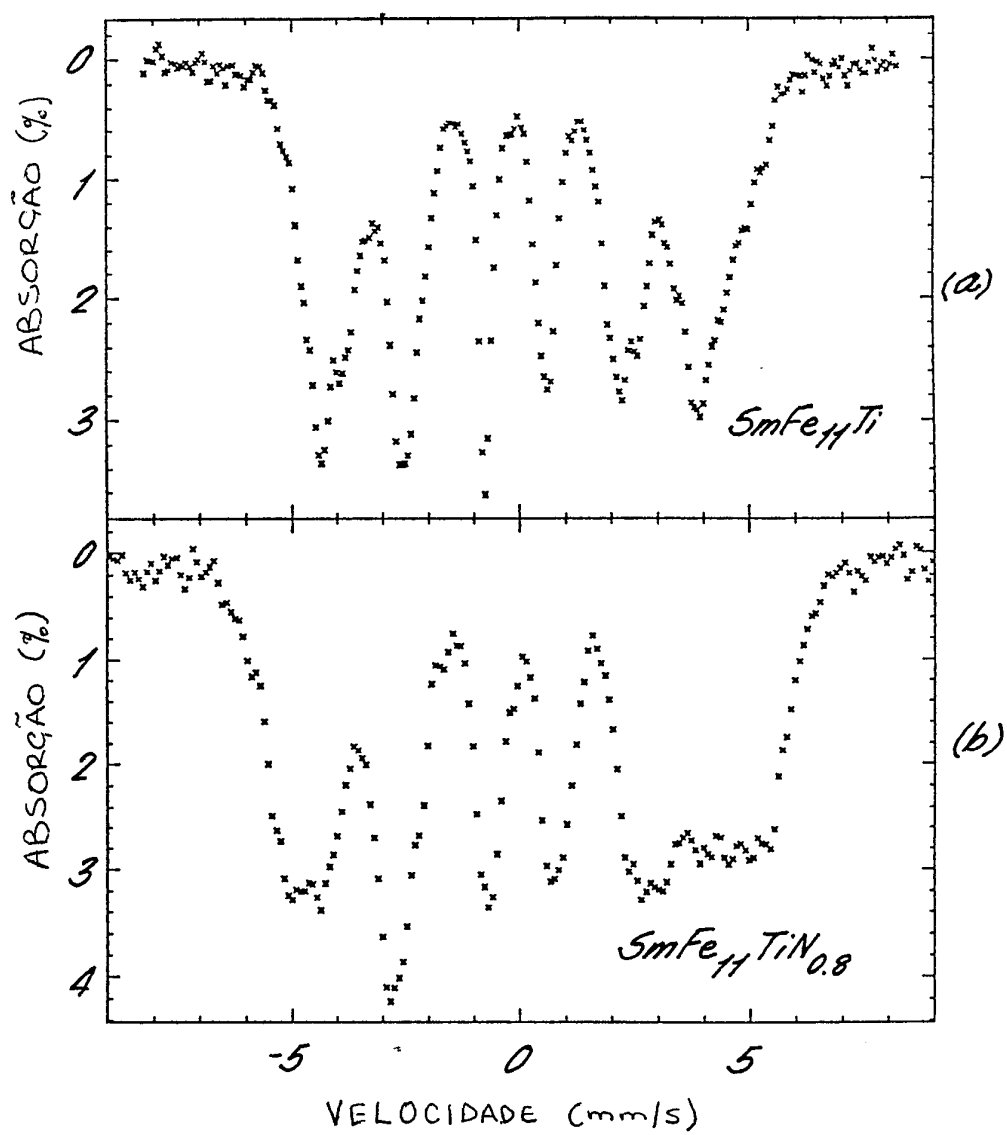


FIG. 24.

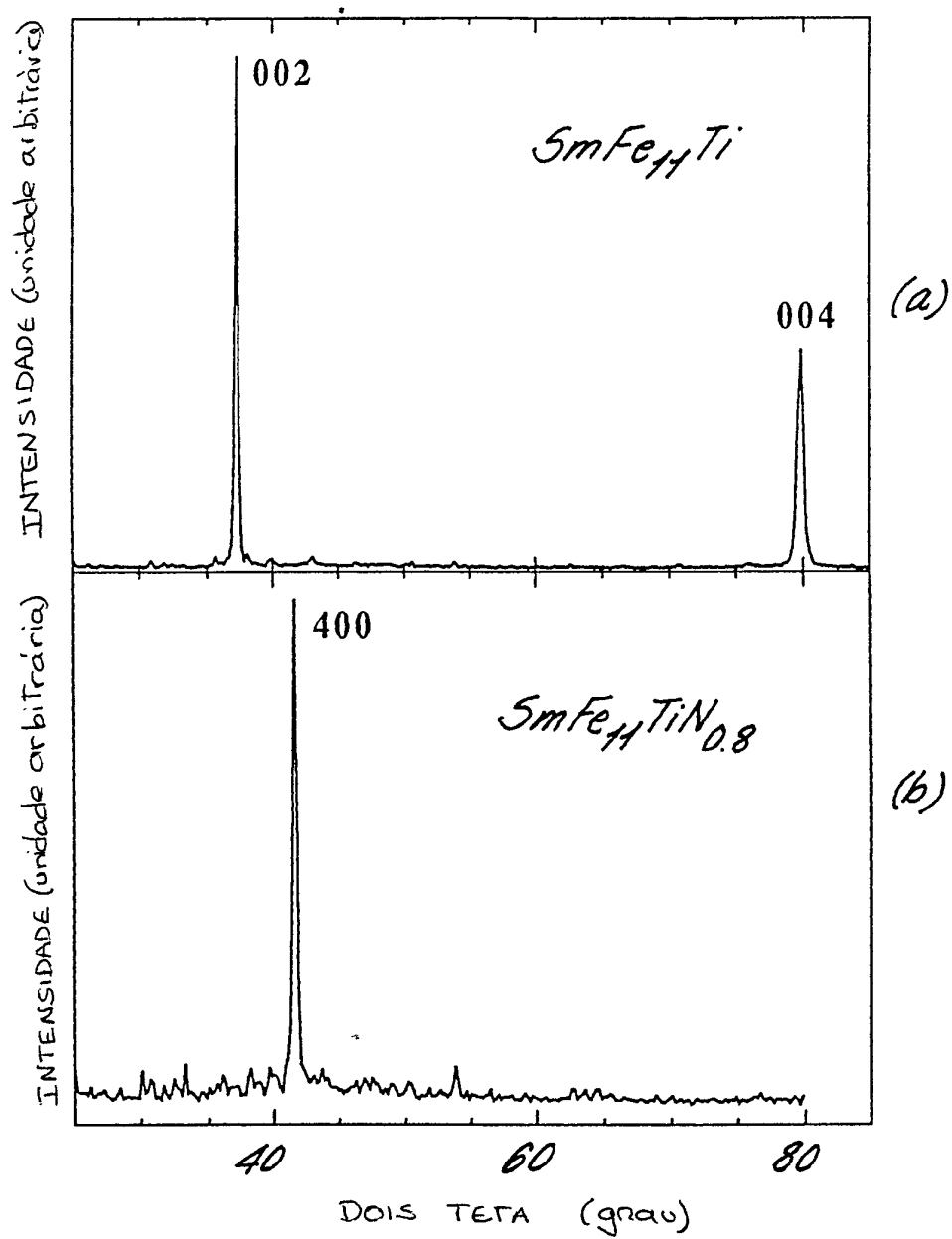


FIG. 25.

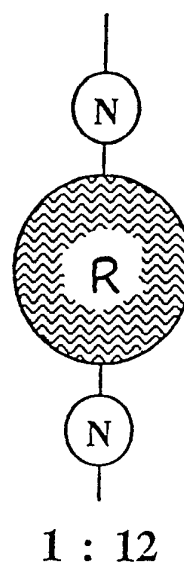
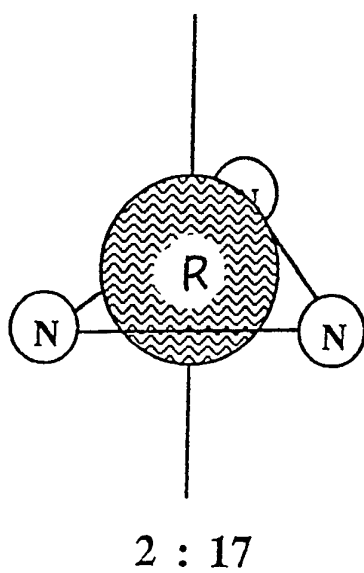


FIG. 26a.

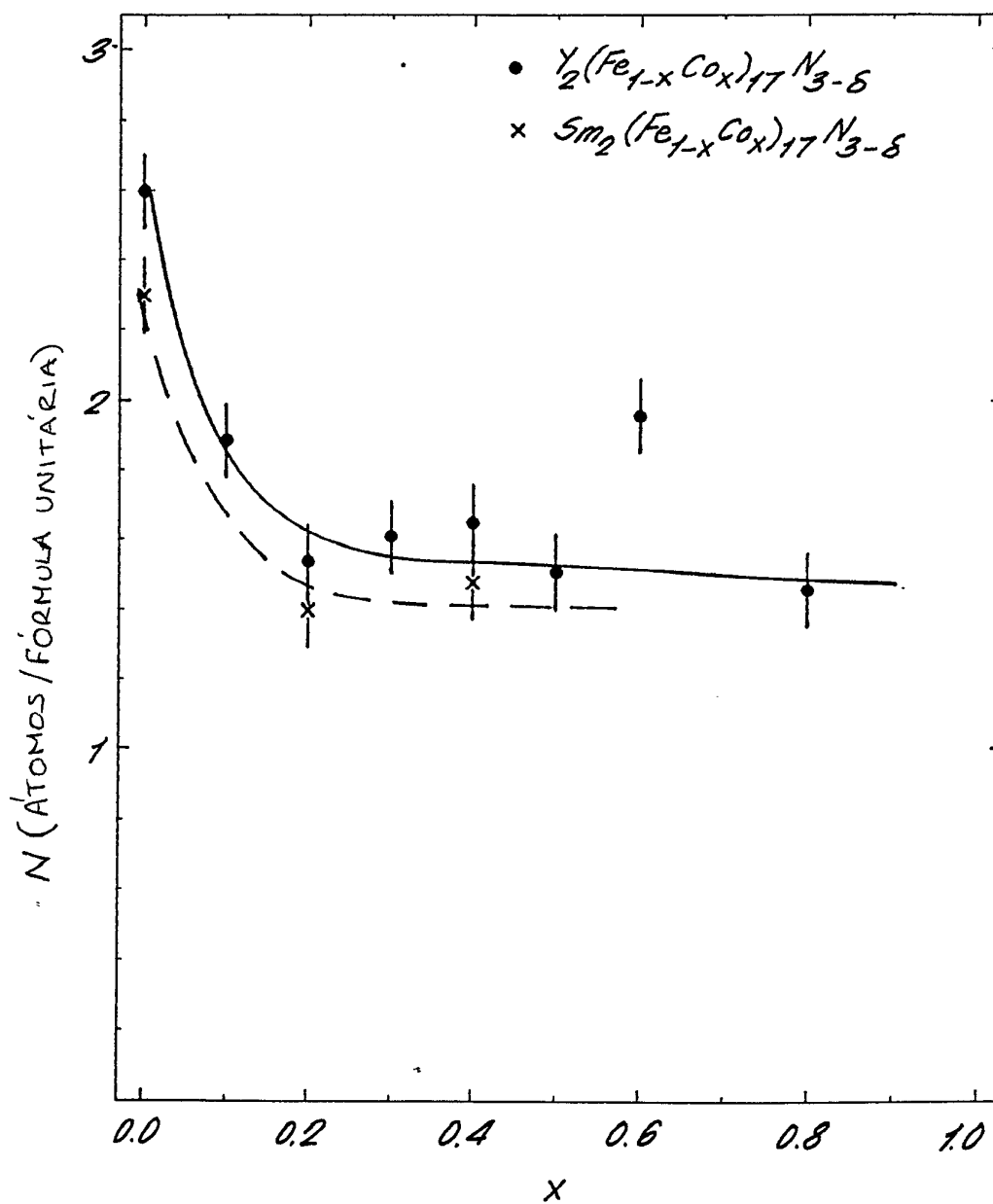


FIG. 26b.

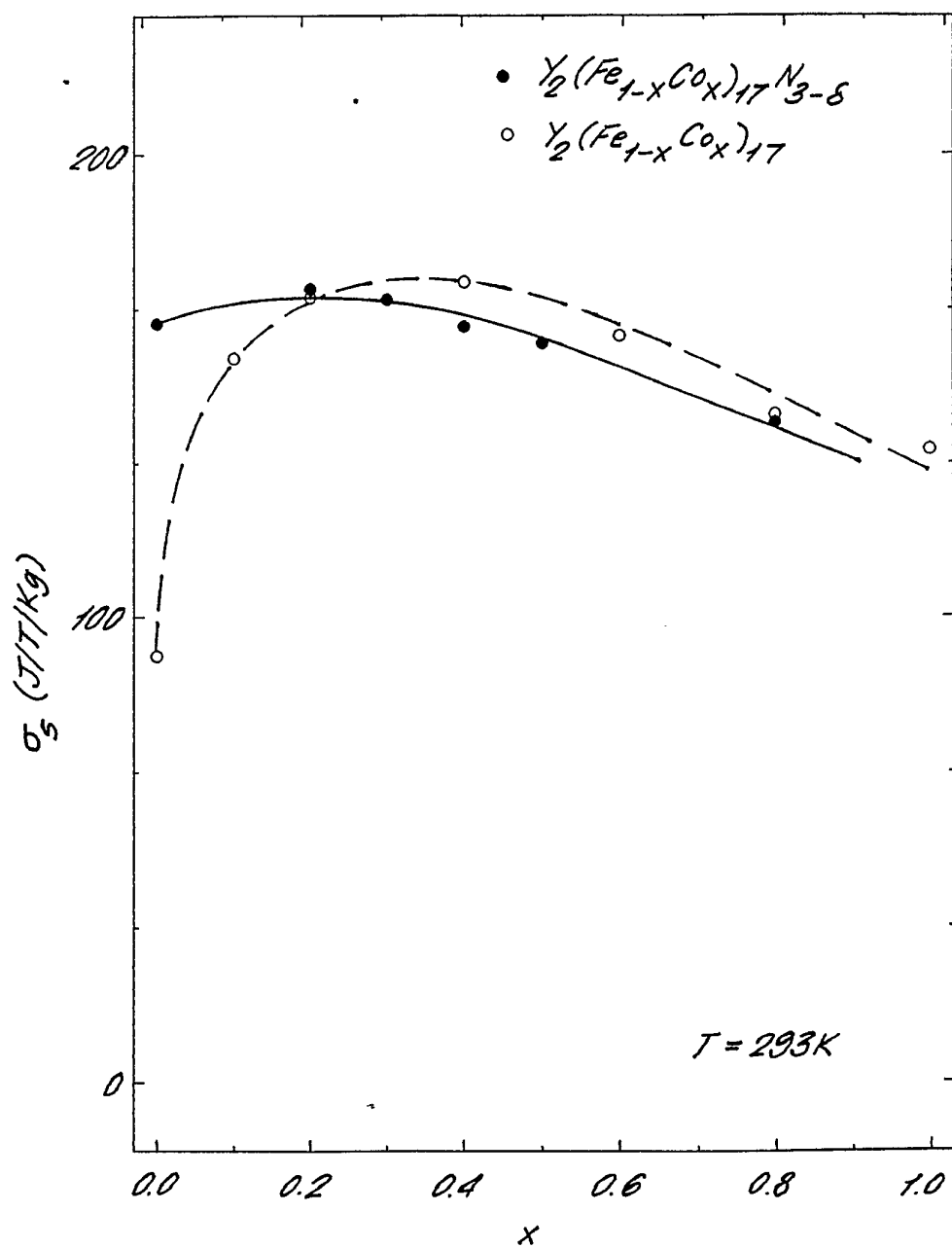


FIG. 26c.

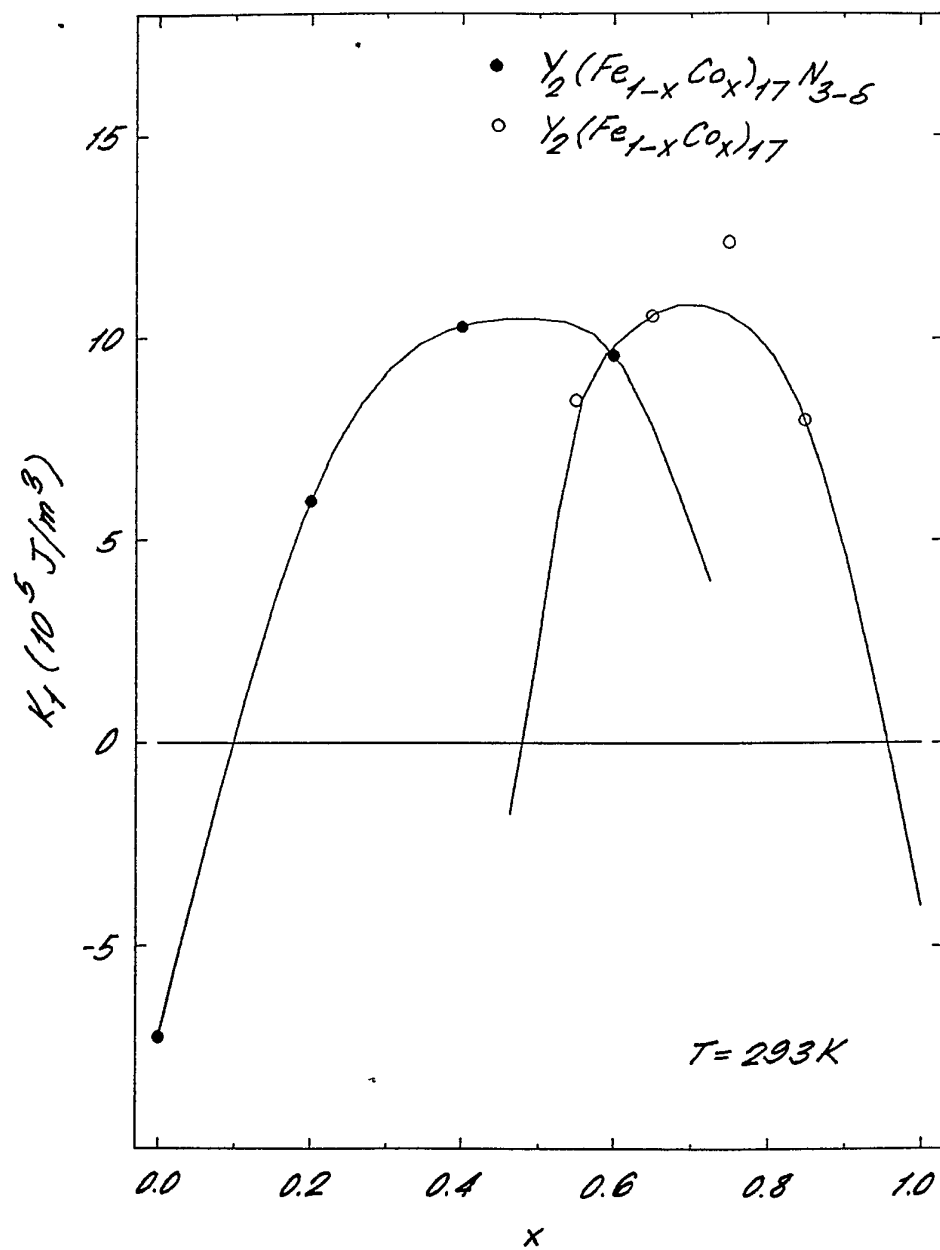


FIG. 27.

