

1.0 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A necessidade cada vez maior de miniaturização dos componentes eletroeletrônicos guiou a pesquisa de materiais magnéticos ao desenvolvimento de materiais de tamanho reduzido e elevado desempenho. É frequente que tais materiais devam apresentar um alto produto de energia máximo $(BH)_{\text{máx}}$. Esta importante figura de mérito magnético está relacionada com a densidade de energia que o material magnético pode armazenar.

A descoberta de ligas de composição TR-MT (Terras-Raras, Metais de Transição), inicialmente as de samário-cobalto e posteriormente os compostos Nd-Fe-B, propiciaram um grande aumento no produto $(BH)_{\text{máx}}$. Na década de 90 se produziu o intersticial da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ com a introdução de nitrogênio, resultando no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. O intersticial produzido potencializa dramaticamente algumas propriedades magnéticas da liga mãe: T_c evoluiu de 389 K na liga mãe para 749 K no intersticial; a simetria magnetocristalina muda de planar para axial e o momento espontâneo muda de 1 T para 1,3 T. A principal vantagem do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em relação ao $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é a maior temperatura de Curie, o que permite uma gama maior de possibilidades de aplicações industriais onde a temperatura elevada é fator importante.

Tradicionalmente, a modificação intersticial do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ é realizada através da reação gás-sólido em reator a volume constante ou sob fluxo gasoso. Entretanto, devido à baixa difusividade do nitrogênio na rede cristalina do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, os tempos de processamento são da ordem de dezenas de horas.

Uma rota alternativa para a modificação intersticial do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, que apresenta sensível diminuição no tempo de processamento, tornando-o competitivo comercialmente, foi utilizada por (Queiroz, 2002). Neste processamento, a modificação intersticial do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ é realizada na pós-descarga de plasmas excitados por microondas e alimentados com a mistura gasosa ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$). Além da diminuição do tempo de processamento, esta técnica permite inúmeras possibilidades de níveis de modificação intersticial determinadas pelos parâmetros de processamento, como: gás utilizado, mistura gasosa, temperatura no interior do reator, tempo de processamento e pressão.

Mudanças sutis na homogeneidade da liga base $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ fazem com que seja necessário um reajuste nos parâmetros de controle do plasma a fim de que a modificação intersticial seja efetiva.

Nesse sentido, traçaram-se os seguintes objetivos para este trabalho:

- Continuar a investigação da obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \cong 3$) através da pós-descarga de plasmas excitados por microondas, em liga base de procedência diversa daquela utilizada em trabalhos anteriores de nosso grupo;
- Continuar estudo iniciado por Queiroz (Queiroz, 2002), visando aclarar as possibilidades de homogeneização mecânica (segregação da fase Fe- α) via moagem, peneiramento do pó e separação por tamanho de partícula;
- Estudar o efeito dos seguintes parâmetros de controle no plasma: mistura gasosa (tipo de gás e composição da mistura), fluxo gasoso, pressão, tempo e temperatura sobre as propriedades magnéticas dos intersticiais produzidos;
- Medir momentos magnéticos de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ e correlacioná-los às figuras de mérito e aos parâmetros de processamento;
- Usar técnicas de difratometria de raios-x e tentar correlacioná-las às propriedades estruturais e ao desempenho magnético observado (VSM);
- Produzir material para análise metalográfica, objetivando a visualização de texturas de domínios magnéticos (Efeito Kerr).

A apresentação deste trabalho está estruturada em 6 capítulos, além deste capítulo introdutório, na seguinte seqüência:

- Capítulo II – descrição sucinta de fundamentos teóricos do magnetismo. Discute-se também o desenvolvimento e algumas propriedades de compostos à base de terra rara – metal de transição (entre eles compostos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e alguns resultados na produção de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ através de plasma de microondas;
- Capítulo III – apresentação do aparato experimental utilizado no trabalho;

- Capítulo IV – descrição das técnicas experimentais utilizadas para a verificação de efetividade do processamento;
- Capítulo V – resultados e discussões;
- Capítulo VI – conclusão e sugestões de trabalhos futuros;
- Capítulo VII – referiam-se as bibliografias citadas no trabalho.

Este projeto dispôs de recursos da Empresa Brasileira de Compressores – EMBRACO-S. A., juntamente com a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, e uma bolsa de mestrado provida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Magnetismo em meios materiais

De acordo com a resposta de um material a um campo magnético aplicado, podemos classificar a matéria em três classes principais:

- Diamagnéticos;
- Paramagnéticos;
- Ferromagnéticos;

O *diamagnetismo* é um efeito decorrente do movimento orbital dos elétrons nos átomos. É um efeito presente em todos os materiais, porém como é extremamente fraco, é totalmente mascarado pelo ferromagnetismo e paramagnetismo. Materiais *diamagnéticos* são aqueles nos quais o diamagnetismo se sobrepõe, devido à ausência de efeitos paramagnéticos e ferromagnéticos. O movimento orbital dos elétrons nos átomos gera campos magnéticos que se opõem ao campo externo aplicado, de modo que o fluxo magnético no interior do material é diminuído. Em *paramagnéticos*, a aplicação de um campo externo induz a orientação dos momentos magnéticos elementares presentes no material, causando um aumento no fluxo magnético total em torno da amostra. Porém, ao se retirar o campo externo, o alinhamento dos momentos elementares é desfeito e o fluxo magnético desaparece.

Nos *ferromagnéticos* os momentos magnéticos atômicos estão agrupados em regiões chamadas *domínios magnéticos*¹ e dentro de cada domínio os momentos estão alinhados em uma direção preferencial. Essa direção varia de domínio para domínio, de modo que o material não apresenta uma orientação líquida em nenhuma direção. A região entre um domínio e outro é chamada de *parede de domínio* e caracteriza-se como uma região onde vários momentos magnéticos atômicos são responsáveis por uma transição gradual na direção de alinhamento entre um domínio e outro. Quando aplicamos um campo externo, causamos uma movimentação nas paredes de domínio de modo a fazer

¹ Conceito introduzido por Weiss, em 1906.

com que os domínios que estejam com um alinhamento preferencial em relação ao campo aplicado cresçam em detrimento dos que não estão favoravelmente alinhados com o campo externo. Quando o campo é retirado, dependendo da coercividade, as paredes de domínios tendem a manter esta orientação fazendo com que o material apresente uma direção preferencial de alinhamento. Dizemos então que o material está magnetizado. Essa característica permite a construção dos chamados ímãs permanentes. Os ferromagnéticos apresentam propriedades magnéticas intrínsecas e extrínsecas. Propriedades intrínsecas são inerentes ao material, e não dependem de características microestruturais. As propriedades extrínsecas dependem fortemente da microestrutura do material. Como este trabalho está relacionado à uma liga metálica ferromagnética, convém tratarmos em mais detalhes algumas das propriedades dos ferromagnéticos.

2.1.1 Propriedades intrínsecas

1. Temperatura de Curie (T_c) – Temperatura na qual a energia de agitação térmica supera a energia que tende a manter os momentos atômicos alinhados e organizados em domínios. A partir dessa temperatura, o material perde a estrutura de domínios magnéticos, tornando-se paramagnético (figura 1).

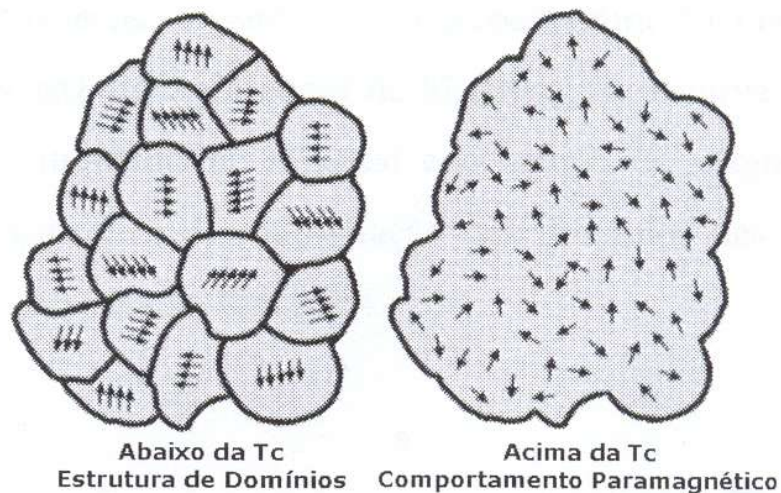


Figura 1 – Disposição dos momentos magnéticos de acordo com a temperatura. FONTE: Taylor, 2004.

2. Saturação Magnética – situação hipotética em zero absoluto, na qual subtende-se que todos os domínios estão alinhados com o campo aplicado. Na prática, em laboratório, atingimos a chamada polarização espontânea, que é o grau máximo de alinhamento que podemos atingir entre os domínios e o campo aplicado em uma dada temperatura T .
3. Anisotropia Magnetocristalina – a partir da obtenção de monocristais de ferro, cobalto e níquel suficientemente grandes para medidas de magnetização, notou-se que o campo magnético necessário para se atingir a magnetização de saturação apresentava uma forte dependência com a direção em que o campo era aplicado em relação ao cristal (figura 2).

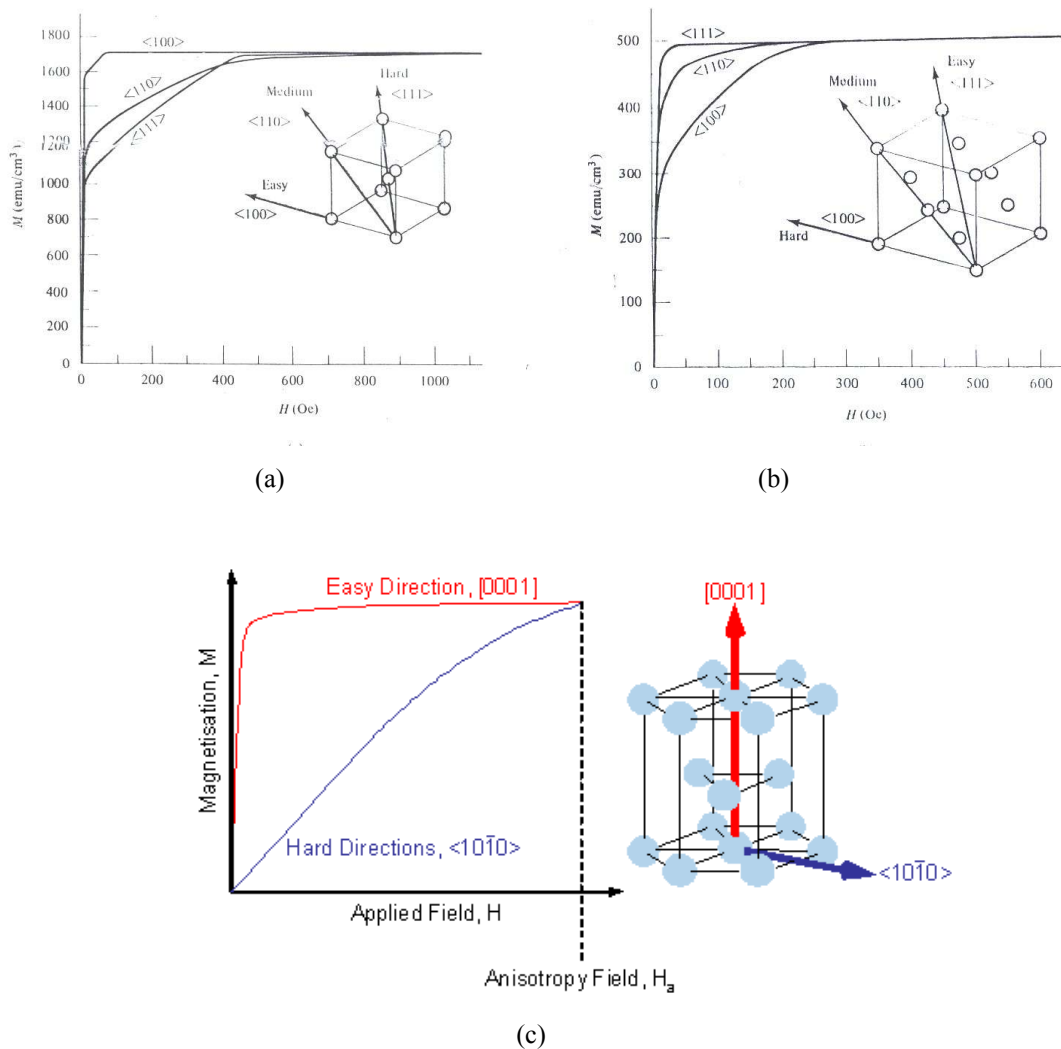


Figura 2 – Curvas de magnetização para cristais de ferro (a), níquel (b) e cobalto (c). FONTE: Cullity, 1972, página 209 e Birmingham_a.

Medidas de magnetização em monocristais de ferro mostram que campos pequenos, tipicamente poucas dezenas de oersteds, são suficientes para se atingir a magnetização de saturação se aplicados na direção $\langle 100 \rangle$ (figura 2a). Esta é a *direção de magnetização fácil*, e está relacionada com a orientação espontânea dos domínios magnéticos em uma amostra desmagnetizada. Vamos considerar um cristal de ferro, desmagnetizado e com uma estrutura domínios magnéticos conforme a mostrada na figura 3(a).

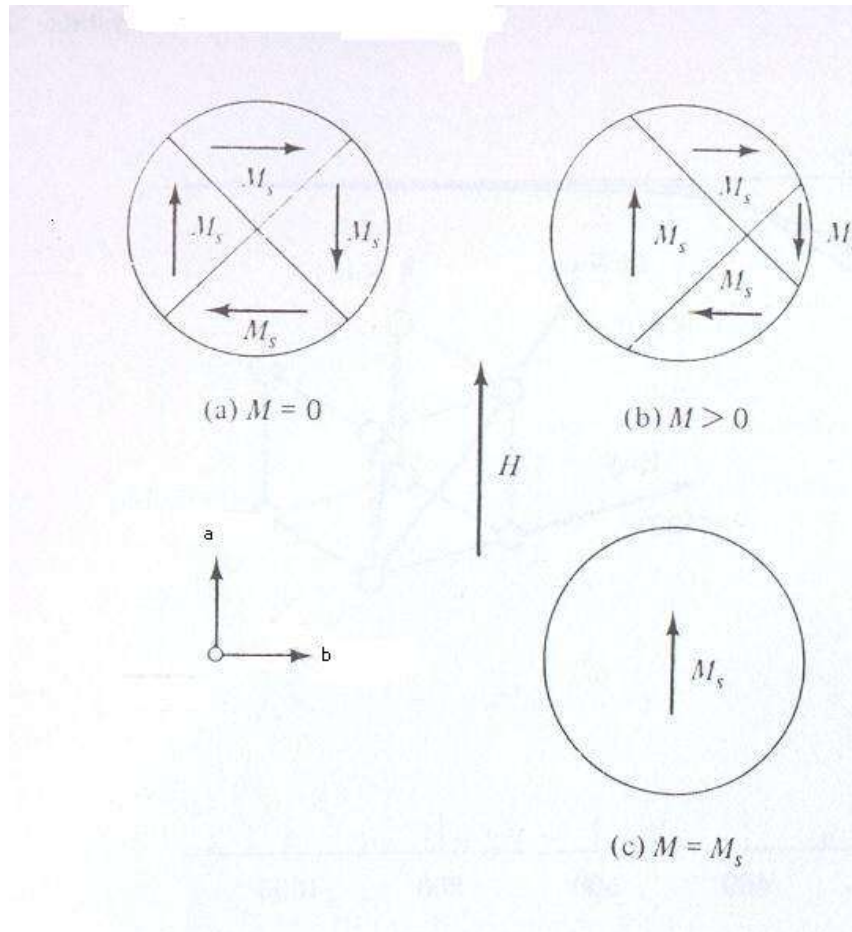


Figura 3 – Mudanças na estrutura de domínios em um cristal de ferro. H está na direção (a), representando a direção $\langle 100 \rangle$ do cristal. FONTE: Adaptado de Cullity, 1972, página 210.

Se aplicarmos um campo na direção “a”, o domínio favoravelmente alinhado irá crescer, através da movimentação da parede de domínio como indicado na fig. 3(b). Continuando a crescer a intensidade do campo aplicado, as paredes de domínio continuarão a se movimentar até atingirmos a saturação da amostra, fig. 3(c). Essa

situação é atingida aplicando campos moderados, necessários apenas para causar a movimentação das paredes de domínio. A direção aqui representada por “a” refere-se à direção $\langle 100 \rangle$ em um cristal de ferro.

Consideremos agora a aplicação do campo H em uma direção desfavorável em relação ao alinhamento espontâneo dos domínios no cristal desmagnetizado, fig. 4 (direção $\langle 110 \rangle$ em um cristal de ferro, chamada *direção dura*).

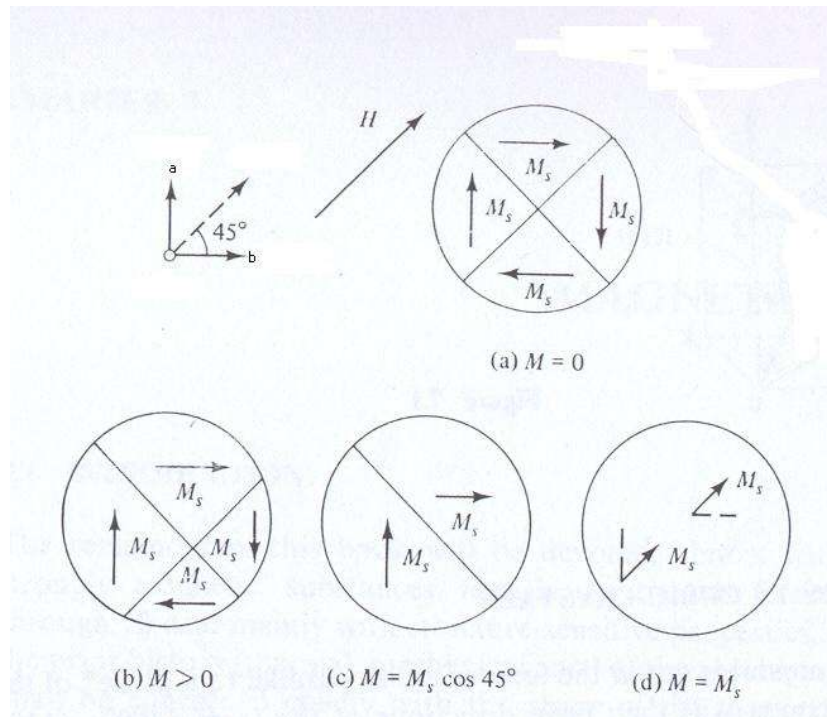


Figura 4 – Mudanças na estrutura de domínios em um cristal de ferro. H está em uma direção desfavorável (direção $\langle 110 \rangle$ do cristal) em relação à orientação espontânea dos domínios. FONTE: Adaptado de Cullity, 1972, página 211.

Inicialmente, para pequenas intensidades de campo H , ocorre movimentação das paredes de domínio até restarem apenas dois domínios fig. 4(c). Para se avançar além deste ponto e atingirmos a saturação do cristal, é necessário causar a movimentação do momento magnético líquido de cada átomo até que se torne paralelo ao campo aplicado H . Este processo é chamado de *rotação de domínio*, e requer a aplicação de campos de alta intensidade. Quando a rotação de domínios está completa, a parede de domínio em (c) desaparece e o cristal está saturado, fig. 4(d). Os altos campos necessários para se efetuar a *rotação de domínios*, nos indicam que a energia armazenada em um cristal saturado numa direção difícil é maior que num cristal saturado na direção de fácil

magnetização. Esta energia é chamada de *energia associada à anisotropia cristalina*. O valor do campo necessário para se atingir a saturação na direção difícil nos fornece uma medida do valor do *campo anisotrópico*.

2.1.2 Histerese e propriedades extrínsecas

A *curva de histerese* ou *laço de histerese* apresenta o comportamento da magnetização (M), polarização (J) ou indução (B) em função do campo aplicado (H). As principais propriedades magnéticas extrínsecas de um material podem ser obtidas através da sua curva de histerese. A figura 5 ilustra uma curva J X H típica de um material ferromagnético. A curva tracejada representa a curva de *magnetização inicial*, onde partindo da origem com a amostra desmagnetizada, a aplicação do campo H causa movimentação das paredes de domínio até que se atinja a *polarização espontânea* (J_s). Se reduzirmos o campo aplicado a zero após ser atingida a polarização espontânea na direção positiva, a polarização na amostra irá diminuir de J_s para jB_r , chamada *polarização remanente* ou *polarização residual*. Se o campo aplicado for então invertido, a polarização na amostra será reduzida a zero quando o campo negativo aplicado for igual à *coercividade intrínseca* (jH_c). Se aumentarmos o campo aplicado na direção negativa, alcançaremos a *polarização espontânea* na direção reversa ($-J_s$). Se o campo for então reduzido a zero e aplicado na direção original, a polarização seguirá a curva $-J_s$, $-jB_r$, $+J_s$.

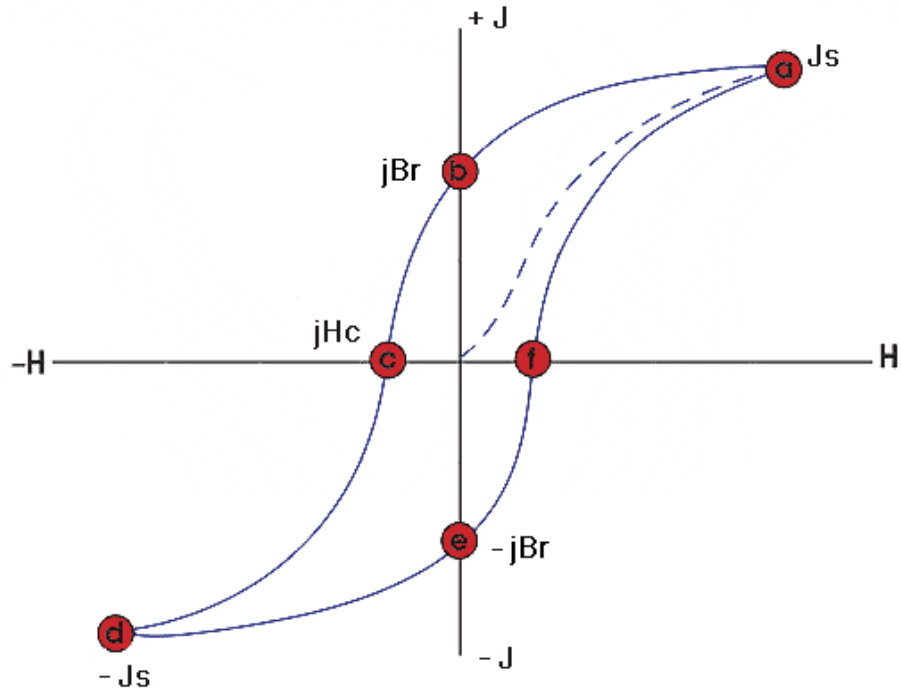


Figura 5 – Laço de histerese típico de um material ferromagnético. FONTE: Adaptado de NDT Resource Center.

Além da polarização espontânea, remanência e coercividade, também podemos extrair da curva de histerese o produto energia máximo do material ($BH_{\text{máx}}$), que está relacionado com a densidade de energia armazenada pelo ímã. Esta figura de mérito magnético é calculada a partir do segundo quadrante da curva de desmagnetização e é o valor máximo do produto de B e H.

De acordo com seu comportamento, os materiais ferromagnéticos são classificados em:

- a. *Moles*, que são facilmente magnetizados e desmagnetizados (baixa coercividade). São utilizados em aplicações onde magnetizações permanentes não são desejáveis, como o núcleo de transformadores e eletroímãs.

- b. *Duros*, ou ímãs permanentes, onde se busca uma alta remanência e coercividade, com a finalidade de se ter uma alta densidade de energia que resista a campos externos opostos.

2.2 Compostos TR – MT (Terra Rara – Metal de Transição)

A busca por materiais magnéticos que apresentassem grandes valores de coercividade, anisotropia magnetocristalina e produto $BH_{MÁX}$, teve um grande salto no final dos anos 60. Até então, os materiais considerados magneticamente duros eram as ligas de alumínio, níquel e cobalto (Alnico), e as ferritas de bário. A figura 6 ilustra a evolução alcançada no desenvolvimento de materiais magnéticos em função do $BH_{MÁX}$.

Em 1967, trabalhando para o Laboratório de Materiais da Força Aérea Americana (U. S. Air Force Materials Laboratory), Strnat e Hoffer (Strnat - Hoffer, 1967) desenvolveram o composto YCo_5 , e verificaram a existência de uma razoável anisotropia magnetocristalina. Logo depois descobriu-se o $SmCo_5$, que apresentava uma anisotropia magnetocristalina mais de 20 vezes maior que das ferritas de bário existentes na época, boa estabilidade térmica e alta coercividade. Porém, interesses estratégicos sobre o cobalto dificultaram a comercialização de ímãs $SmCo_5$ e estimularam a pesquisa na linha de compostos TR-MT visando a substituição do cobalto por um outro material.

Na década de 80, surgiram os compostos Nd-Fe-B. Os ímãs de Nd-Fe-B apresentam produto energia máximo de 400 kJ/m^3 , quase o dobro dos de Sm-Co. Além disso, o composto Nd-Fe-B tem custo inferior ao de Sm-Co, despertando então grande interesse comercial. Porém, sua baixa temperatura de Curie e pouca resistência à corrosão limitam suas aplicações. A temperatura de Curie para a fase $Nd_2Fe_{14}B$ é de 588 K, enquanto para o $SmCo_5$ é de 1.000 K.

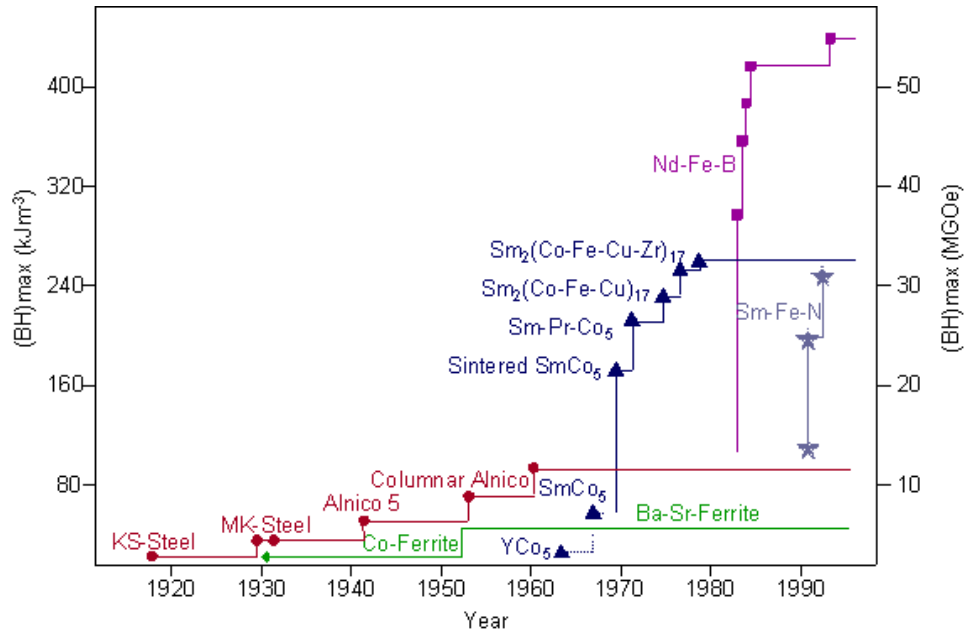


Figura 6 – Evolução no desenvolvimento de materiais magnéticos em função do BH_{max} FONTE: Birmingham_b.

2.3 Intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

O sucesso obtido com o composto Nd-Fe-B incentivou estudos visando a obtenção de compostos TR-MT que apresentassem boas propriedades magnéticas como o Nd-Fe-B, porém com uma maior temperatura de Curie e melhor resistência à corrosão. No final dos anos oitenta, as atenções voltaram-se para compostos $\text{TR}_2\text{-Fe}_{17}$. Por si só, essas fases não são adequadas para a produção de ímãs permanentes, pois apresentam anisotropia magnetocristalina planar e baixa temperatura de Curie (em geral $T_C \approx 373 \text{ K}$). Porém, a inserção de outros elementos no composto $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ pode produzir mudanças significativas em seu comportamento magnético (Coey, 1990; Horiuchi, 1995). Dentre as diversas novas fases candidatas, a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($1 < x < 3$) surgiu como uma das mais promissoras.

Desenvolvido por Coey e Sun (Coey, 1990), o composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ foi obtido através da introdução de nitrogênio intersticial, por reação gás-sólido a volume constante, na faixa de temperatura entre 623 – 773 K em atmosfera de nitrogênio molecular ou

amônia. O composto intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ apresenta simetria romboédrica do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (Figura 7). Dados de difração de nêutrons demonstraram que o nitrogênio ocupa o sítio 9e na estrutura $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ (Isnard, 1992; Itoh, 1999).

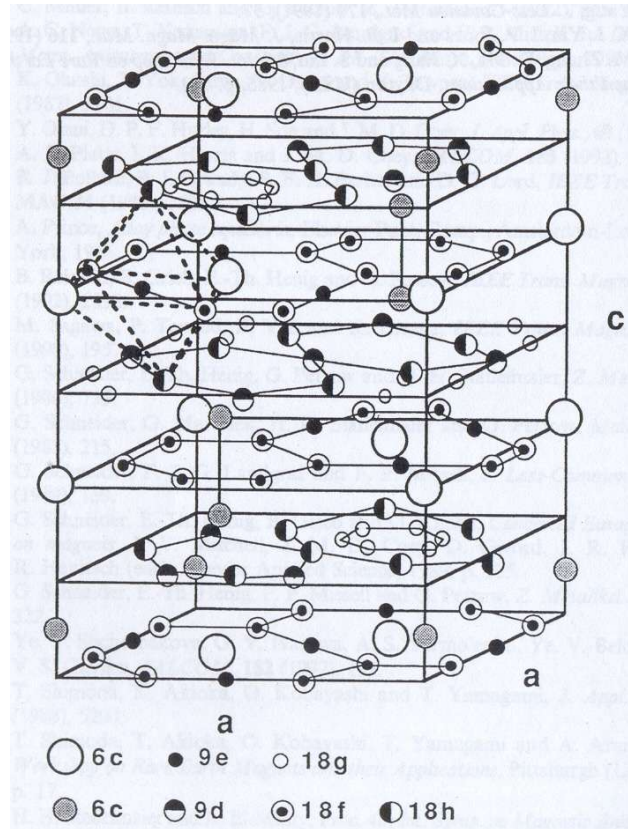


Figura 7 – Estrutura cristalina de compostos intermetálicos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ (romboédrica). A terra rara ocupa o sítio 6c, nitrogênio o sítio 9e e o hidrogênio pode ocupar os sítios 9e e alguns 18g. Todos os outros sítios são ocupados pelo ferro. FONTE: Adaptado de Coey, 1996, pág. 178.

Microscopicamente, a inserção de nitrogênio intersticial no sítio 9e da rede cristalina do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ causa uma expansão de 6% no volume da célula unitária. As mudanças geradas na interação entre os átomos de ferro da rede em função desta expansão volumétrica, bem como as interações que surgem entre os átomos de ferro e os átomos de nitrogênio (Kobayashi, 2002), causam uma mudança na anisotropia magnetocristalina de basal para uniaxial. Macroscopicamente, estas alterações se refletem principalmente na coercividade, remanência e temperatura de Curie.

A otimização das propriedades magnéticas intrínsecas foi obtida com o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, tendo-se atingido magnetização de saturação de 1,57 T, campo anisotrópico de 26,0 T e temperatura de Curie de 746 K (Iriyama, 1992).

2.4 Intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ produzidos em plasma excitado por microondas

A rota convencional de produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ apresenta como principal dificuldade o tempo envolvido no processamento. Tanto no processo de reação gás/sólido em volume constante como na reação calciotérmica, são necessários tempos de dezenas de horas e grandes quantidades de gás durante o processamento. Em termos de produção em escala industrial, essas dificuldades se refletirão no preço final do produto. Os resultados alcançados na limpeza superficial, carbonetação e nitretação de aços através do uso de plasma, fizeram com que essa técnica surgisse como candidata à formação dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em tempos menores que aqueles do processamento convencional. Em nosso grupo, trabalhos anteriores demonstraram a eficiência da pós-descarga de plasmas excitados por microondas na formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, com grande diminuição nos tempos envolvidos no processamento.

Na sua tese de doutorado, Leite (Leite, 1999) analisou a viabilidade da produção dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ através de fluxo, reação gás/sólido em volume constante e plasma de nitrogênio excitado por microondas. Utilizando o sistema desenvolvido por Pinto e Taylor (Pinto, Taylor, 1999), atingiu resultados comparáveis aos da literatura em todas as rotas de processamento analisadas. Como resultado mais relevante e promissor, está a diminuição no tempo de processamento atingida com o tratamento em plasma. A tabela 1 apresenta alguns resultados de propriedades magnéticas obtidas nos diferentes processos de modificação intersticial estudados.

	A	B	C
J_r (T)	1,25	1,27	1,39
Br (T)	0,75	0,78	0,92
μ₀jHc (T)	0,08	0,049	0,056
BH_{máx} (kJ/m³)	15	11,8	17

Tabela 1 - **A**: reação gás/sólido em volume constante (tempo de processamento: 18. 10³s); **B**: fluxo gasoso (tempo de processamento: 3,6. 10³s); **C**: pós-descarga de plasma (tempo de processamento: 3,6. 10³s).

FONTE: Adaptado de Leite, 1999, pág. 157.

A partir de algumas modificações no sistema utilizado por Leite, Queiroz (Queiroz, 2002) atingiu resultados ainda mais expressivos na produção do intersticial Sm₂Fe₁₇N_x através do plasma excitado por microondas. Em relação ao sistema utilizado por Leite, destacam-se as seguintes mudanças:

- aumento no diâmetro interno do tubo de quartzo, de 1,0 . 10⁻²m para 1,5. 10⁻²m, possibilitando aumentar a área interna do porta amostra, tornando mais efetiva a ação de espécies ativas na pós-descarga sobre o material em processamento;
- Introdução de uma fonte auxiliar de aquecimento;

A fonte auxiliar de aquecimento permite facilmente um ajuste mais preciso na temperatura desejada para o processamento, facilidade esta que não havia no sistema utilizado por Leite, uma vez que a temperatura era determinada à custa do fluxo gasoso, pressão no interior do reator e posição da amostra em relação à parte luminescente da descarga, limitando enormemente as possibilidades de processamento. Queiroz investigou a formação dos intersticiais em plasma de três atmosferas diferentes: (N₂), (N₂ + H₂), (N₂ + H₂ + CH₄). Os resultados típicos atingidos no processamento em plasma de nitrogênio são apresentados na tabela 2, e são comparáveis aos atingidos por Leite.

J_r (T)	1,3
Br (T)	0,7
μ₀jHc (T)	0,05
BH_{máx} (kJ/m³)	12

Tabela 2 – Figuras de mérito magnético de intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x produzidos na pós-descarga de plasma de N₂. Condições de ensaio: p = 1,9Torr, T = 773 K, t = 4,8. 10³s, F_{N₂} = 20 sccm. FONTE: Adaptado de Queiroz, 2002, pág. 78.

Com a introdução de hidrogênio na descarga, houve um incremento nas propriedades magnéticas do intersticial produzido. Um dos principais efeitos do hidrogênio é a fragilização da liga durante o processamento, induzindo à formação de trincas que aumentam a superfície livre das partículas, facilitando a penetração do nitrogênio e conseqüentemente a formação do intersticial em um tempo menor em relação ao processamento realizado apenas na descarga de nitrogênio. Na tabela 3 são apresentados resultados típicos atingidos por Queiroz no processamento em plasma da mistura (N₂ + H₂).

J_r (T)	1,3
Br (T)	1,0
μ₀jHc (T)	0,05
BH_{máx} (kJ/m³)	19

Tabela 3 – Figuras de mérito magnético de intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x produzidos na pós-descarga de plasma de misturas (N₂ + H₂). Condições de ensaio: p = 1,9Torr, T = 798 K, t = 2,4. 10³s, F_{N₂} = 40 sccm, F_{H₂} = 20 sccm. FONTE: Adaptado de Queiroz, 2002, pág. 84.

A capacidade do carbono de remover o oxigênio adsorvido nas paredes do reator e na superfície das partículas, foi o principal motivador para o estudo da formação do intersticial em plasma de misturas (N₂ + CH₄) e (N₂ + H₂ + CH₄). O oxigênio degrada a liga, formando óxidos (SmO e FeO) e Fe-α, prejudicando as propriedades magnéticas. A modificação intersticial em plasma de (N₂ + CH₄) causou um aumento na coercividade de um fator três em relação àqueles obtidos no plasma de N₂, induzindo concomitantemente

a um aumento no produto $(BH)_{\max}$. Com a mistura $(N_2 + H_2 + CH_4)$ alcançou-se a otimização das figuras de mérito magnético dos intersticiais produzidos. O carbono com seu efeito redutor sobre o oxigênio e o hidrogênio com seu efeito facilitador para penetração no nitrogênio na liga, causaram melhorias em todas as figuras de mérito magnético. A figura 8 sintetiza os resultados obtidos por Queiroz (Queiroz, 2002) na produção dos intersticiais $Sm_2Fe_{17}N_x$ na pós-descarga de plasmas excitados por microondas.

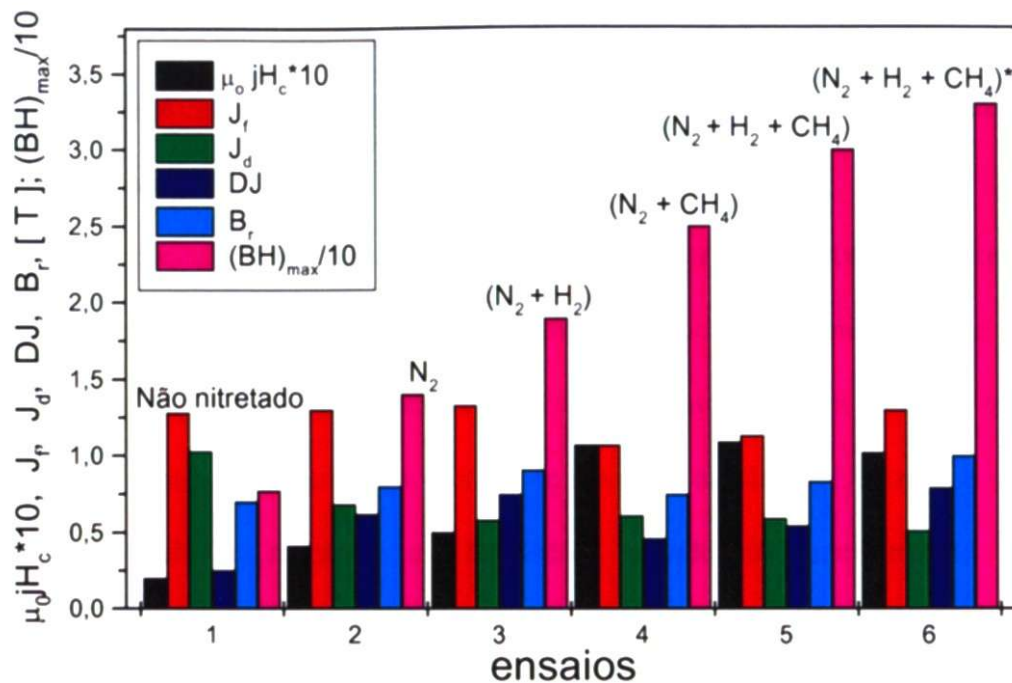


Figura 8 – Gráfico do comportamento de figuras de mérito magnético em função do tipo de mistura gasosa: $F_{N_2} = F_{H_2} = 40$ sccm, $t = 2,4 \cdot 10^3$ s, $T = 798$ K, $P = 1,9$ Torr, (1) liga não tratada, (2) N_2 , (3) $(N_2 + H_2)$, (4) $(N_2 + CH_4)$, (5) $(N_2 + H_2 + CH_4)$, $t_{CH_4} = 2,4 \cdot 10^3$ s, (6) $(N_2 + H_2 + CH_4)^*$, $t_{CH_4} = 0,3 \cdot 10^3$ s. FONTE: QUEIROZ, 2002, pág. 94.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação de amostras

- **Amostras de granulometria grossa**

Com o objetivo de investigar a espessura da camada de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ produzida pelo processamento, foram produzidas a partir do lingote, amostras de geometria cúbica, com $5 \cdot 10^{-3}$ m de aresta, e também fragmentos de geometria não definida, obtidos através de impacto mecânico. Antes do processamento, as amostras de geometria cúbica passaram por um processo prévio de lixamento, com lixas de granulometria 800 e 1200, visando uniformizar a superfície voltada para o plasma. Devido ao tamanho reduzido, as amostras de fragmentos do lingote não passaram pelo processo prévio de lixamento.

- **Pulverização do lingote**

Visando aumentar a razão entre a [(área de superfície livre) / (volume de material)] a fim de facilitar a difusão do nitrogênio nas temperaturas envolvidas no processamento (≈ 773 K), o lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ passou por um processo de pulverização. Em uma etapa preliminar, o lingote foi fragmentado por impacto mecânico. Esses fragmentos passaram então pelo processo de absorção maciça de hidrogênio, conhecido como método HD (Hydrogen Decription), e posteriormente foram moídos manualmente sob tolueno, e peneirados, a seco, sendo separados em grupos de diferentes tamanho de partículas (T_p): $T_p \leq 25 \mu\text{m}$, $T_p(\mu\text{m}) \leq 38$, $25 \leq T_p(\mu\text{m}) \leq 38$, $38 \leq T_p(\mu\text{m}) \leq 45$, $45 \leq T_p(\mu\text{m}) \leq 53$, $53 \leq T_p(\mu\text{m}) \leq 63$. Em seguida foram acondicionados em vidros, sob a proteção de tolueno.

3.2 Reator de Plasma

O reator de processamento utilizado neste trabalho é essencialmente o mesmo desenvolvido por Pinto e Taylor (Pinto, 1999), e utilizado por Leite (Leite, 1999) e por Queiroz (Queiroz, 2002). Visa a produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ na pós-descarga de plasmas excitados por microondas, em ambiente de N_2 ou de misturas gasosas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$), ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$) e ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$). Para a produção do intersticial, em volume constante ou sob fluxo, algumas condições devem ser obedecidas, como controle de temperatura e pressão, atmosfera controlada e livre de impurezas. O reator utilizado neste trabalho preenche satisfatoriamente estas condições.

O sistema (figura 9) pode ser didaticamente dividido em três partes:

1ª – sistema de alimentação elétrica, que fornece energia: aos monitores e aos controladores de fluxo (1), de temperatura (2), de pressão (3), ao gerador de microondas (4), à bomba de vácuo (5) e aos ventiladores de arrefecimento (6).

2ª – conjunto de tubos condutores dos gases, válvulas (V_1, V_2, V_3, V_4) e fluxímetros (1), que permitem o controle, monitoração e seleção dos fluxos e das misturas gasosas utilizadas no processamento.

3ª – reator, protegido por uma gaiola de Faraday (7), constituído por magnetron (4), cavidade ressonante (8) e tubo de quartzo (9).

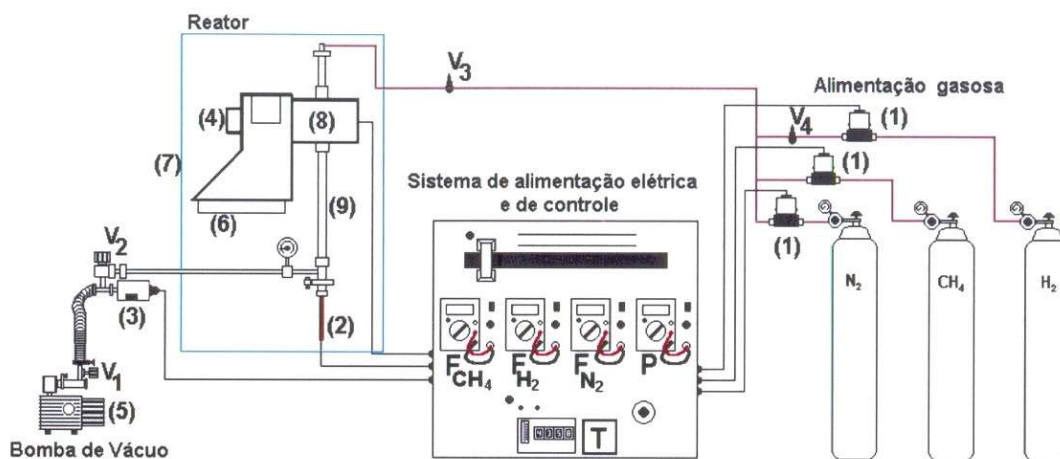


Figura 9 – Desenho esquemático do sistema. FONTE: Queiroz, 2002, pág 53.

O plasma é gerado e sustentado por uma fonte de microondas de frequência 2,45 GHz e potência nominal de 750 W. A transferência de energia aos gases ocorre através de uma cavidade ressonante cilíndrica, de cobre, de dimensões $8,4 \times 10^{-2}$ m de diâmetro e 18×10^{-2} m de comprimento. O comprimento final da cavidade é ajustado por um êmbolo móvel. Esta flexibilidade no comprimento da cavidade permite seu ajuste à condição ressonante de modo a maximizar o grau de dissociação de nitrogênio molecular em nitrogênio atômico, conforme estudos realizados por Taylor e Pinto (Pinto, 1999).

O controle dos fluxos gasosos é efetuado através de fluxímetros Edwards, modelo 825, tendo como fluxos máximos 200 sccm (N_2), 20 sccm (H_2), e 20 sccm (CH_4). A pressão é monitorada por um medidor capacitivo MKS (baratron), modelo 112B. A temperatura controlada através de termopar cromel-alumel e a leitura feita em termômetro digital Minipa, modelo MT-520. Os gases analíticos utilizados são: N_2 , H_2 e CH_4 , com grau de pureza de 99,999%, $H_2O < 3$ ppm, $O_2 < 1$ ppm, fornecidos pela White Martins. A baixa pressão no reator é mantida através de uma bomba de vácuo Leybold, D08A. Tipicamente, o reator é operacional para pressões entre 0,3 e 8 Torr. As ligações entre os cilindros de gás, os fluxímetros e o reator são feitas por mangueiras de nylon de $\frac{1}{4}$ " de diâmetro. As vedações de vácuo foram efetuadas com flanges de latão e anéis de borracha (o'ring) lubrificadas com uma fina camada de graxa de vácuo.

Um tubo de quartzo, com diâmetro interno $15,3 \cdot 10^{-3}$ m e externo de $17,5 \cdot 10^{-3}$ m transpassa a cavidade ressonante diametralmente, e está conectado aos fluxímetros e à bomba de vácuo. O sistema de arrefecimento é feito através de ventiladores e fluxo de ar comprimido, que age tangencialmente à superfície externa do tubo de quartzo.

Temperaturas de até 923 K podem ser alcançadas em nosso reator, devido ao sistema auxiliar de aquecimento introduzido por Queiroz (Queiroz, 2002). Esse sistema constitui-se basicamente de uma lâmpada halogênica (100W / 12V), situada sob o termopar que por sua vez está sob o porta amostra. A temperatura pode ser controlada e mantida próxima a um valor previamente fixado através da potência enviada à lâmpada por um controlador de temperatura Eurotherm.

- **Eficiência do sistema de vácuo**

Periodicamente o sistema de vácuo precisa ser verificado, a fim de se manter o controle sobre a atmosfera interna do reator. Falhas nas vedações de vácuo permitiriam a entrada de quantidades indesejadas de oxigênio, produzindo resultados catastróficos na liga mãe. O nível de impureza no interior do reator é verificado despressurizando-se o sistema, e medindo-se as taxas temporais de crescimento da pressão em vários segmentos do reator. Se observada dificuldade em se manter as baixas pressões, a região do vazamento é determinada e os possíveis pontos de ineficiência do vácuo são verificados.

- **Limpeza interna**

Uma limpeza prévia no reator é feita antes de cada processamento. Primeiramente, um chumaço de algodão embebido em álcool ou éter, retira da parede interna do tubo de quartzo resíduos indesejados ali depositados. Periodicamente, uma limpeza mais rigorosa é efetuada, através de uma descarga rica em hidrogênio.

Efetuada a verificação da qualidade do vácuo e a limpeza inicial, a descarga é desligada e o reator novamente aberto a fim de se colocar a amostra e iniciar o processamento.

- **Alimentação do reator**

O manuseio de amostras na forma de pó requer cuidados especiais e atenção redobrada, a fim de se evitar perdas acidentais de massa. Extremamente cuidadoso também deve ser o processo de redução da pressão interna do reator. Uma alta taxa de remoção dos gases pode acarretar em perda de massa devido ao arraste de material fino. Assim sendo, após a colocação da amostra, a válvula que liga o interior do reator à bomba de vácuo (V_2 na figura 9) é aberta vagarosamente, permitindo uma queda lenta e gradual da pressão. Inicialmente a pressão é monitorada por um manômetro mecânico e posteriormente através de baratron.

- **Abertura da descarga**

Estando a amostra devidamente posicionada no interior do reator, e o sistema despressurizado por no mínimo $1,8 \cdot 10^3$ s, a descarga é aberta com o seguinte procedimento padrão:

- acionamento do sistema de arrefecimento;
- abertura do fluxo de nitrogênio em 18 sccm;
- estabilização da pressão em 0,3 Torr;
- acionamento da fonte de microondas;
- observação de luminescência no interior do reator;
- estabelecimento das condições desejadas de ensaio nos painéis de controle;

De acordo com o objetivo do ensaio, a contagem do tempo pode ser realizada a partir da abertura da descarga, ou após a estabilização do sistema em uma temperatura desejada.

- **Resfriamento do sistema**

Encerrado o processamento, a alimentação elétrica da fonte de microondas e da fonte auxiliar de aquecimento são cortadas, e o plasma e o controlador de temperatura desligados. São então fechados os fluxímetros de H_2 e CH_4 , e o resfriamento é feito através do sistema de arrefecimento e de fluxo de N_2 . São necessários tempos de aproximadamente $2,0 \cdot 10^3$ s, para que o sistema atinja a temperatura ambiente.

- **Retirada da amostra**

Atingida uma temperatura segura, o sistema de arrefecimento é desligado, e dá-se início ao processo de pressurização do reator, para que se possa abrir o sistema e retirar a amostra. Fechando-se a válvula que comunica o interior do reator com a bomba de vácuo (válvula V_2 na figura 9), e mantendo-se aberto o fluxo de N_2 , a pressão sobe lentamente, até igualar-se com a pressão atmosférica e permitir a retirada do porta-amostra.

3.3 Preparação de amostras para DRX

Foram analisadas através de difratometria de raios x amostras na forma de pó, bem como amostras de granulometria grossa. O material pulverizado foi acondicionado sobre fita adesiva, de modo a formar uma fina camada uniformemente distribuída, enquanto as amostras de granulometria grossa foram acondicionadas em matriz polimérica e metalograficamente preparadas (descrição abaixo).

3.4 Preparação metalográfica das amostras

Tanto as amostras de granulometria grossa como as amostras na forma de pó, foram acondicionadas dentro de pedaços de tubos de PVC de $\frac{3}{4}$ " de polegada de diâmetro e de 1 a $1,5 \cdot 10^{-2}$ m de altura, e fixadas através de uma matriz polimérica (*poxipol*). Após um tempo de $6,0 \cdot 10^2$ s, necessário para a consolidação dos polímeros utilizados, o processo de lixamento pode ter início. Foram utilizadas lixas de granulometria 320, 400, 600, 800, 1200 e 2000. O acabamento final foi realizado com polimento em pano embebido em alumina de $3\mu\text{m}$ e posteriormente em alumina de $1\mu\text{m}$. Durante essa etapa a refrigeração da interface entre amostra e pano de polimento foi realizada com água destilada.

3.5 Preparação de amostras para VSM

As amostras analisadas no magnetômetro de amostra vibrante foram produzidas com geometria esférica ($\Phi = [4,8 \pm 0,05]$ mm). Esse padrão nos permite conhecer o campo desmagnetizante atuante em cada amostra, e efetuar a correção necessária no valor do campo aplicado. Na produção das amostras, usamos uma mistura do pó (aproximadamente 70% em massa) e um ligante (resina epoxi *Araldite*). A mistura é cuidadosamente homogeneizada, e então acondicionada em matriz metálica (duas calotas semi-esféricas de latão), e levada a um eletroímã sob indução de aproximadamente 1T por $3,6 \cdot 10^3$ s, para orientação das partículas. A cura do polímero é realizada por $86,4 \cdot 10^3$ s à temperatura ambiente. Após serem removidas da matriz, as rebarbas são retiradas e a massa da amostra é medida. Como conhecemos o percentual de pó e polímero presentes na mistura, a partir da medida da massa da amostra podemos determinar a quantidade de material magnético presente na amostra. Esta medida é fundamental para se quantificar as figuras de mérito extraídas das medidas do magnetômetro.

4.0 PROCESSAMENTO E EFETIVIDADE

4.1 Processamento via Plasma

O processamento convencional da liga mãe $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (reação gás/sólido em reator de volume fixo ou sob fluxo gasoso) apresenta grandes limitações à sua utilização em larga escala, devido aos tempos envolvidos no processamento (dezenas de horas) uma vez que a difusão do nitrogênio é especialmente morosa na liga. Em nosso grupo, trabalhos anteriores demonstraram a viabilidade da produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ através da pós-descarga de plasma excitado por microondas, reduzindo o tempo de processamento para dezenas de minutos (40 a 60 min).

O reator de processamento utilizado neste trabalho é essencialmente o mesmo desenvolvido por Pinto e Taylor (Pinto, 1999), utilizado por Leite (Leite, 1999) e após algumas modificações, também utilizado por Queiroz (Queiroz, 2002). Cabe ressaltar algumas vantagens do uso de plasma gerado por microondas (DMI) em relação ao plasma gerado por corrente contínua (DC):

- a inexistência de eletrodos contribui para uma melhor estabilidade da temperatura devido à pouca ou quase nenhuma formação de arcos elétricos, além de remover um agente complementar de contaminação da atmosfera do plasma e conseqüentemente da superfície da amostra;
- possibilidade de se reduzir o volume interno do reator, contribuindo para menor inércia térmica e menor quantidade de impurezas adsorvidas nas paredes do reator.

Espécies reativas com tempo de vida tipicamente de 1ms a 1s são levadas, pelo efeito de arraste do fluxo, da pós-descarga até a superfície da amostra, podendo produzir a modificação intersticial desejada.

4.2 Instrumentos de Medida da Efetividade

4.2.1 Ganho de Massa

Medidas de massa antes e depois do processamento permitem que se estime a efetividade do processamento na formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Além disso, esse controle na massa da amostra nos permite avaliar possíveis perdas de pó durante o processamento, bem como o grau de depósito de resíduos sobre as partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, principalmente de carbono derivado do metano usado no processamento. Para as medidas de massa, foi utilizada uma balança analítica Mettler H51 com resolução de $0,05 \cdot 10^{-6}$ kg.

4.2.2 Microscopia Ótica e visualização de texturas de Domínios Magnéticos – Efeito Kerr

Justificada pelo baixo custo de operação, fácil acesso e manuseio, a microscopia ótica foi utilizada na identificação preliminar da microestrutura de amostras oriundas da preparação metalográfica, bem como na observação de texturas de domínios magnéticos (Efeito Kerr). Para tanto utilizou-se o microscópio metalográfico ótico Neophot-30. A técnica de visualização das texturas de domínios magnéticos consiste em se observar em microscópio ótico, através de luz polarizada, uma amostra previamente polida. O efeito Kerr é um fenômeno magneto-ótico e consiste na rotação do plano de polarização da luz durante sua reflexão sobre uma amostra magnetizada. Domínios magnéticos adjacentes, com diferentes sentidos de magnetização, serão evidenciados por regiões diferenciadas em graus de tonalidade clara/escura.

4.2.3 Magnetômetro de Amostra Vibrante – VSM

Medidas de magnetização são realizadas basicamente por três métodos distintos: através de métodos indutivos; através da força ou do deslocamento quando um material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético; e através da variação de alguma propriedade intrínseca do material, tal como efeito Hall, magneto-resistência, magneto-ótica, entre outros.

Desenvolvido por S. Foner na década de 50 (Foner, 1959), o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) provavelmente é hoje o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pela boa performance, baixo custo, e simplicidade de funcionamento. Quando uma amostra ferromagnética é colocada em um campo magnético uniforme, um momento de dipolo proporcional ao campo aplicado é induzido na amostra. Se a amostra é posta a oscilar, uma força eletromotriz pode ser induzida em bobinas sensoras estacionárias, localizadas próximo à amostra. No magnetômetro de amostra vibrante, a força eletromotriz gerada pela amostra é comparada com o sinal gerado por uma referência e a diferença entre os sinais é tratada em um amplificador lock-in.

O sistema de medida (figura 10), magnetômetro LDJ, modelo 9600 e eletroímã *Walker*, modelo *HF-9H*, é controlado por um microcomputador, e este gerenciado pelo software *TDL-V-3.1.x*, que também é responsável pela aquisição e registro de dados. O ajuste das unidades, tratamento e análise dos dados para a produção de curvas de histereses são realizados com o aplicativo gráfico *Origin 7.5*. As medidas de momento magnético em função do campo aplicado são transformadas em polarização J , e então são produzidos os gráficos de polarização nas direções fácil (J_f) e difícil (J_d), de onde se extrai valores de polarização remanente (jB_r), coercividade intrínseca (jH_c), produto energia máximo $(BH)_{Max}$, e informações associadas à anisotropia magnetocristalina ($\Delta J = J_f - J_d$).

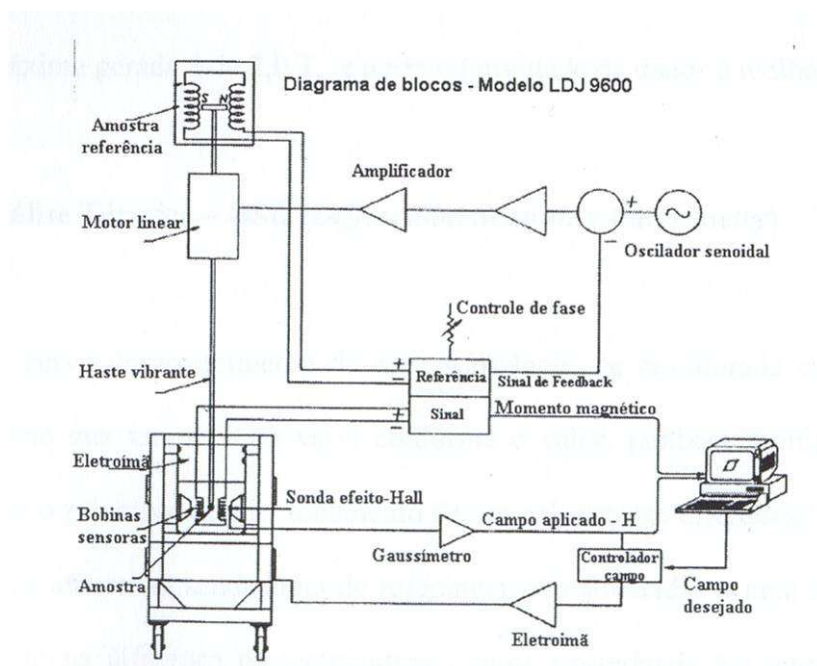


Figura 10 – Desenho esquemático do magnetômetro de amostra vibrante – FONTE: Adaptado do catálogo publicitário do fabricante.

4.2.4 Difratomia de Raios X

A difração de raios x é uma técnica experimental de grande importância na análise microestrutural. A expansão volumétrica causada na rede $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ através da inserção de átomos intersticiais de nitrogênio se reflete num deslocamento dos picos de difração relativos as fases presentes na amostra ($\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, $\text{Fe-}\alpha$). A efetividade do processamento pode ser avaliada através destes picos relativos, e a medida da área sob cada pico nos fornece uma estimativa da quantidade de cada fase na amostra. As análises de difratometria de raios x foram realizadas na liga mãe $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e na liga processada $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, em amostras sob a forma de pó e granulometria grossa. O difratômetro utilizado foi um Philips X'PERT-MPD, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para conseguirmos uma análise mais refinada da amostra, além do que se pode alcançar com a microscopia ótica, utilizamos neste trabalho a microscopia eletrônica de varredura. Nesta técnica, a análise do sinal gerado pelos elétrons retroespalhados e pelos secundários é usada para formação da imagem da amostra. Esses sinais vão sofrendo modificações à medida que o feixe de elétrons primários varre a superfície da amostra. As imagens de alta definição da topografia superficial da amostra são formadas pelos elétrons secundários, enquanto informações sobre a composição da amostra (análise elemental), são fornecidas pelos elétrons retroespalhados. Neste trabalho utilizamos um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30. A análise elemental das fases presentes na liga foi gerada a partir de uma microssonda de energia dispersiva de raios x, EDAX, acoplada ao MEV.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da Liga

As micrografias produzidas por microscopia eletrônica de varredura, indicaram a coexistência de três texturas distintas: a escura, a cinza e a clara. A análise elemental mostrou que estas texturas estão associadas respectivamente às fases: Fe- α , $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$, conforme o diagrama de fases do sistema Sm-Fe (figura 11). A presença de outras fases além da $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compromete o material, quando se visa a produção de ímãs permanentes. Fases ricas em samário tendem a absorver muito hidrogênio, causando fragilização mecânica na liga e/ou formação de hidretos de samário. O ferro, magneticamente mole, aumenta o valor da polarização de saturação, porém, diminui a coercividade e o produto $\text{BH}_{\text{máx}}$.

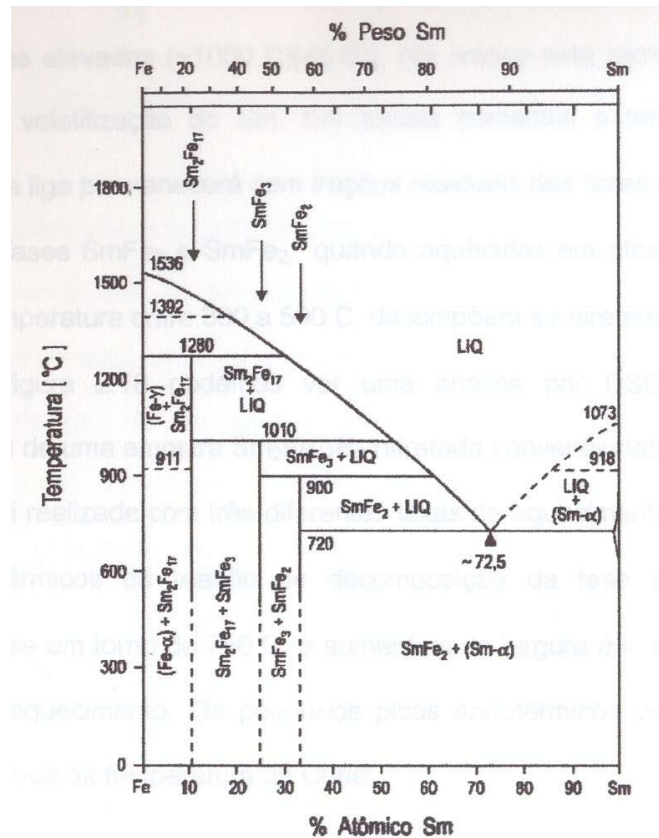


Figura 11 - Diagrama de fases do sistema Fe – Sm. FONTE: Queiroz, 2002, pág. 33.

A partir dos dados da análise elemental foi possível fazer uma avaliação da composição de cada uma das fases identificadas na microscopia eletrônica de varredura. A tabela 4 apresenta os resultados obtidos. Analizando a imagem obtida na microscopia eletrônica (figura 12) através do software *Imago*, fez-se uma estimativa da quantidade volumétrica de cada fase no material. O resultado desta análise está apresentado na tabela 5.

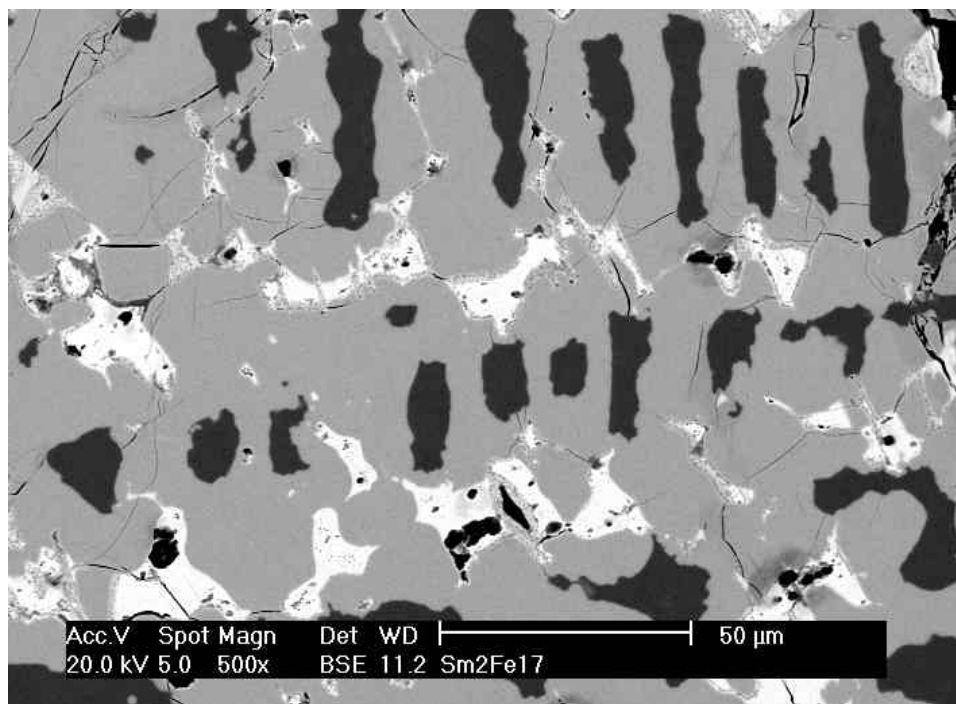


Figura 12 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Vimos claramente a presença de três texturas distintas. A escura (Ferro- α), a clara ($\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$) e a cinza ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$).

Textura	At	%	Composição da fase	Fase prevista
Clara	Sm	27	$\text{SmFe}_{2,69}$	SmFe_2 ou SmFe_3
	Fe	73		
cinza	Sm	12	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
	Fe	88		
escura	Sm	-	Fe- α	Fe- α
	Fe	100		

Tabela 4 – Composição das fases observadas.

Fase	% Volume
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	66
$\text{SmFe}_2 / \text{SmFe}_3$	10
$\text{Fe-}\alpha$	24

Tabela 5 – Contribuição volumétrica de cada fase no material da liga mãe.

Tendo-se constatado que para essas condições de homogeneidade da liga mãe nosso processamento original em plasma era ineficaz na formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, passamos a buscar uma forma de melhorar a homogeneidade da liga principalmente pela diminuição da quantidade da fase $\text{Fe-}\alpha$. O processo convencional de homogeneização consiste em manter a liga mãe $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em temperatura próxima de 1.273 K, sob vácuo ou atmosfera controlada, durante intervalos de tempo de centenas de horas. Nessas condições, o ferro pode difundir através da fase rica em samário, formando a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, diminuindo as fases ricas e a fase $\text{Fe-}\alpha$, melhorando consideravelmente as condições de homogeneização da liga e tornando possível a modificação intersticial via plasma. Tendo em vista o enorme dispêndio de tempo e energia exigidos por esse processo, encontramos via metalurgia do pó uma forma alternativa de homogeneização da liga e viável de se fazer em nosso laboratório.

5.2 Homogeneização da liga via moagem e peneiramento do pó

O processo de moagem, peneiramento e posterior separação por tamanho de partícula está descrito no capítulo 3, seção 3.1. A difratometria de raios x mostrou que o ferro livre tende a se concentrar nos pós de maiores granulometrias. Isto acontece devido a um processo de *caldeamento a frio* que o ferro sofre durante a moagem. Devido a sua maior ductilidade, as partículas de ferro tendem a se deformar atingindo um tamanho maior que as partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{SmFe}_2 / \text{SmFe}_3$, ficando assim retidas nas peneiras de maiores granulometrias. Resultados de difração de raios x são apresentados na figura 13 e mostram que o aumento do tamanho de partícula acompanha um aumento da área sob o pico referente à fase Fe- α , indicando a presença em maior quantidade desta fase. Os resultados de magnetometria também denunciam a presença de Fe- α em maior quantidade no pó de maior tamanho de partícula, através do aumento na polarização de saturação e diminuição da coercividade (Figuras 14 e 15). O gráfico da figura 16 mostra o comportamento da curva de desmagnetização de uma amostra de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, após passar pelo processo de moagem e peneiramento em peneira de $38\mu\text{m}$. Nota-se especialmente que o valor da polarização na direção fácil e difícil são praticamente iguais (amostra isotrópica) e próximos do valor de polarização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ encontrado na literatura, 1,00 T (Coey, 1996, pág. 207).

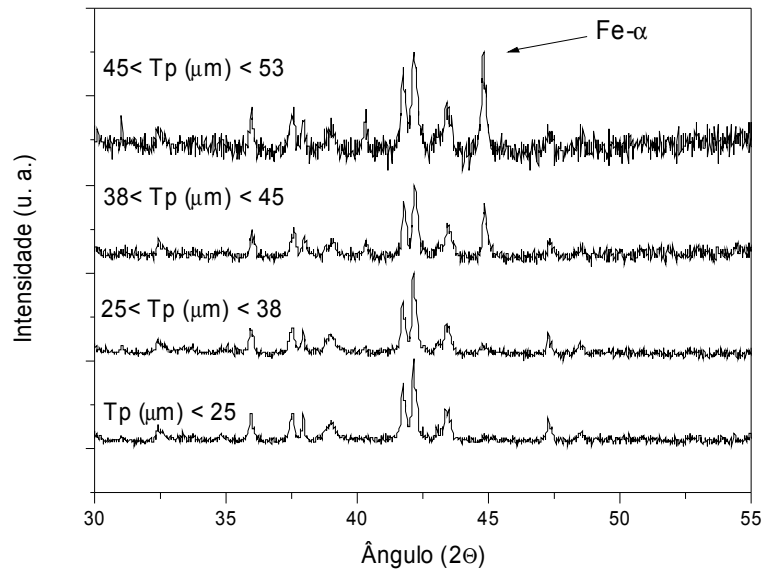


Figura 13 – Resultados representativos de difratometria de raios x, onde se pode correlacionar o aumento do Fe- α com a área sob o pico do Fe em função da granulometria do pó.

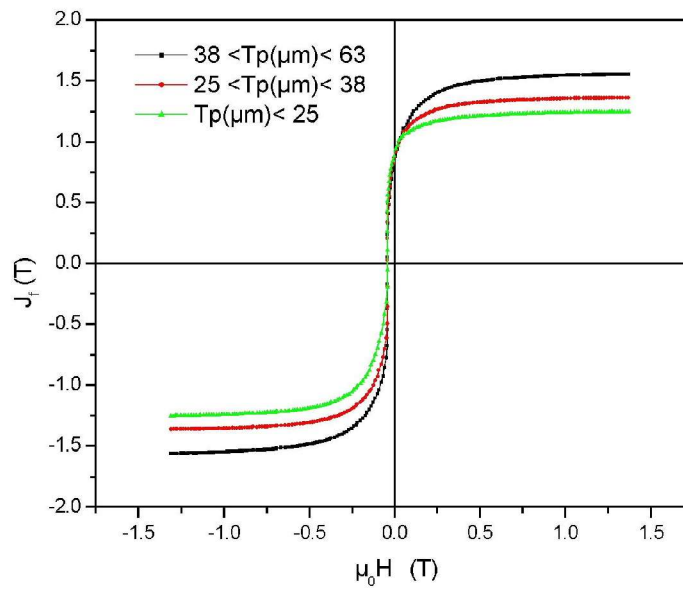


Figura 14 – Polarização na direção fácil (J_f) de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ produzidos em pó de diferentes granulometrias.

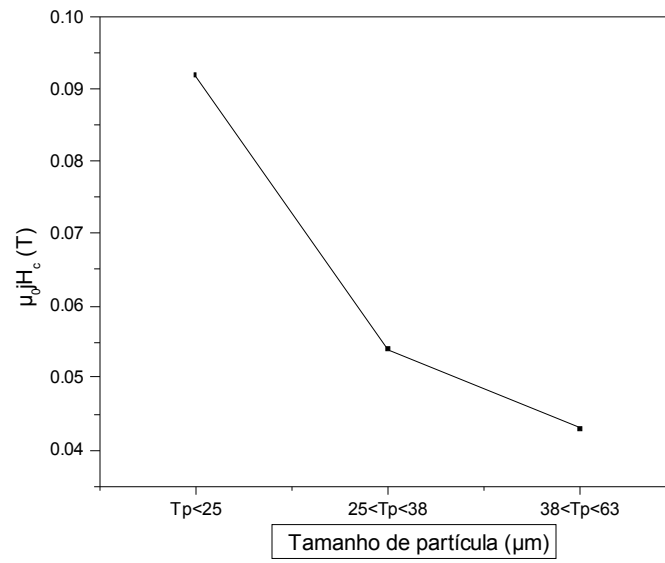


Figura 15 – Coerividade intrínseca em função do tamanho de partícula de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

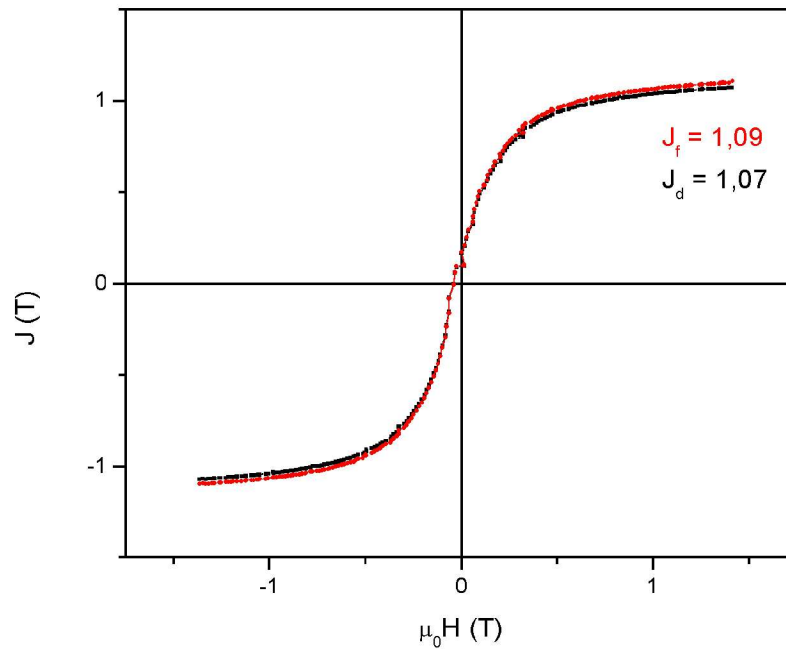


Figura 16 – Curvas de desmagnetização para uma amostra de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, sem processamento e sem alinhamento prévio em campo magnético (isotrópica).

O processo de homogeneização da liga mãe via metalurgia do pó, apresenta uma perda de $\approx 40\%$ de material devido aos sucessivos peneiramentos. O material que não passa pela peneira de $38\mu\text{m}$ é descartado.

5.3 Processamento em plasma excitado por microondas

Após o processo de homogeneização mecânica efetuado com a moagem e posterior peneiramento do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e tendo-se verificado que o pó de granulometria menor que $38\mu\text{m}$ apresentava as melhores condições de homogeneidade, iniciamos os ajustes necessários nos parâmetros do plasma para que o processamento na pós-descarga de plasma excitado por microondas obtivesse êxito. Os avanços mais significativos alcançados na produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ serão listados a seguir.

5.3.1 Limpeza Inicial e efeitos do Hidrogênio

O hidrogênio é um agente redutor, que absorve o oxigênio adsorvido nas paredes do reator e na superfície da amostra (Queiroz, 2002). Além disso, percentuais de hidrogênio na mistura com nitrogênio podem induzir ao acréscimo de nitrogênio atômico na descarga (Malvos, 1994), e favorecer a formação de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (Ardisson, 2004). Utilizando-se deste efeito redutor, efetuamos antes de cada processamento uma etapa inicial de limpeza, na qual a amostra fica imersa em plasma rico em hidrogênio, durante um tempo de 6.10^2 s. Penetrando nas partículas do pó, o hidrogênio fragiliza essas partículas abrindo trincas que facilitam a penetração do nitrogênio, favorecendo a formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Além disso, essas trincas tendem a diminuir ainda mais a granulometria do pó melhorando assim a coercividade do intersticial obtido. Outro fator relevante no uso da etapa inicial de limpeza em plasma de hidrogênio, é o fato de podermos diminuir drasticamente o fluxo de hidrogênio usado durante o processamento, mantendo a efetividade na formação do intersticial. A tabela 6 abaixo apresenta os parâmetros de ensaio elaborados para a etapa de limpeza inicial. Na prática o fluxo de nitrogênio usado na etapa inicial não é zero, mas sim um valor muito próximo a zero.

Usa-se um fluxo mínimo de nitrogênio necessário apenas para se manter o plasma. Esse fluxo é tão pequeno que não é medido pelo multímetro do nitrogênio no painel de controle do reator (ver figura 9) sendo indicado 0 sccm na leitura. Durante esta etapa inicial, a fonte auxiliar de aquecimento não é acionada de modo que a temperatura atinge valores ao redor de 5.10^2 K.

Limpeza Inicial – Condições de ensaio:	
Fluxo de N ₂	≅ 0 sccm
Fluxo de H ₂	20 sccm
Fluxo de CH ₄	0 sccm
Pressão	≅ 0,50 Torr
Temperatura	≅ 5.10^2 K
Tempo	6.10^2 s

Tabela 6 – Parâmetros de ensaio utilizados na etapa de limpeza inicial.

5.3.2 Efeitos do Metano

O carbono originado da dissociação do metano no plasma, apresenta um extraordinário poder de *limpeza* na amostra e no interior do reator através da remoção de oxigênio. O hidrogênio adicional acrescentado na mistura em função da dissociação do CH₄, propicia um aumento na coercividade (endurecimento magnético) do intersticial produzido, devido à possibilidade de pulverização adicional das partículas no interior do reator (Queiroz, 2002). Porém, as grandes melhorias trazidas pelo metano às propriedades magnéticas dos intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x ocorrem rapidamente, de modo que o fluxo e o tempo de manutenção do metano na descarga devem ser rigorosamente controlados. Se usado em excesso o carbono originado da dissociação do CH₄ tende a se depositar nas paredes do reator e na superfície da amostra. Depositado nas paredes internas do reator, o carbono prejudica a transferência de energia das microondas para os gases envolvidos no processamento, podendo chegar a ponto de impedir totalmente a formação do plasma obrigando-nos a substituir o tubo de quartzo usado no reator. Quando depositado na

superfície das partículas da amostra o carbono prejudica a penetração do nitrogênio, degenerando as propriedades magnéticas dos intersticiais produzidos, diminuindo a eficiência do processo de modificação intersticial e obviamente causando um grande ganho percentual de massa. As figuras abaixo apresentam o comportamento do ganho de massa e de algumas propriedades magnéticas em função do fluxo de CH_4 . Após ajustes iniciais optou-se por manter o metano apenas nos 180 segundos iniciais do processamento, após o acionamento da fonte auxiliar de aquecimento e com a temperatura em torno de 7.10^2 K. Na figura 17, notamos que para fluxos de metano em torno de 3 sccm atingimos uma otimização das propriedades magnéticas dos intersticiais obtidos. Fluxos acima de 3 sccm fornecem um pequeno aumento no valor da polarização remanente (j_{Br}), porém são acompanhados de uma diminuição do parâmetro associado a anisotropia magnetocristalina ($\Delta J = J_f - J_d$).

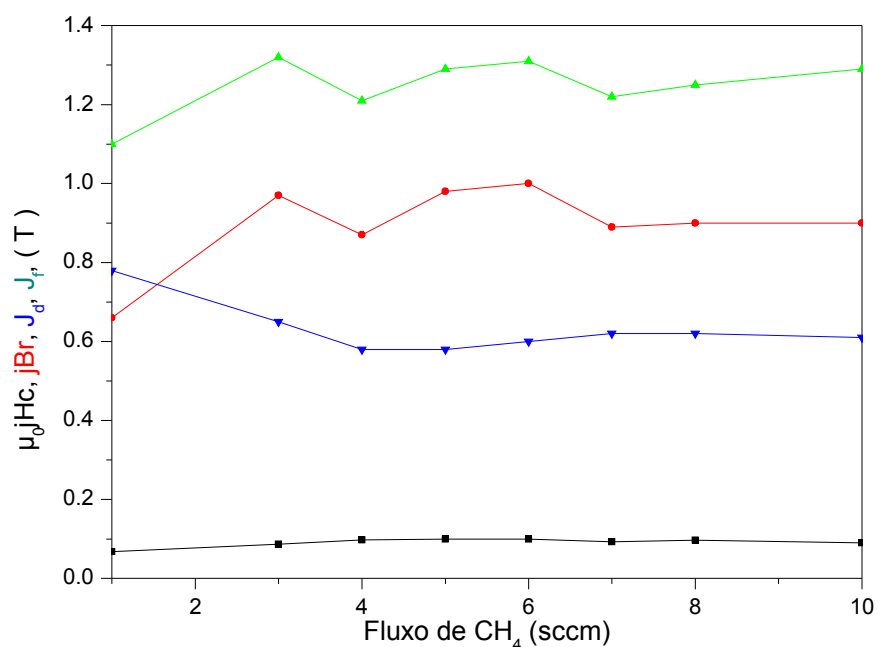


Figura 17 – Algumas figuras de mérito magnéticas em função do fluxo de metano no processamento.

Na figura 18, vemos que fluxos maiores de metano tendem a ser acompanhados de um aumento no valor do BH_{Max} . Este efeito é causado pelo incremento que o metano propicia na coercividade dos intersticiais produzidos. A figura 19 mostra que para fluxos

de metano acima de 3 sccm, ocorre maior ganho percentual de massa ($\% \Delta m$), causado pelo aumento na deposição de carbono residual sobre a superfície das partículas da amostra.

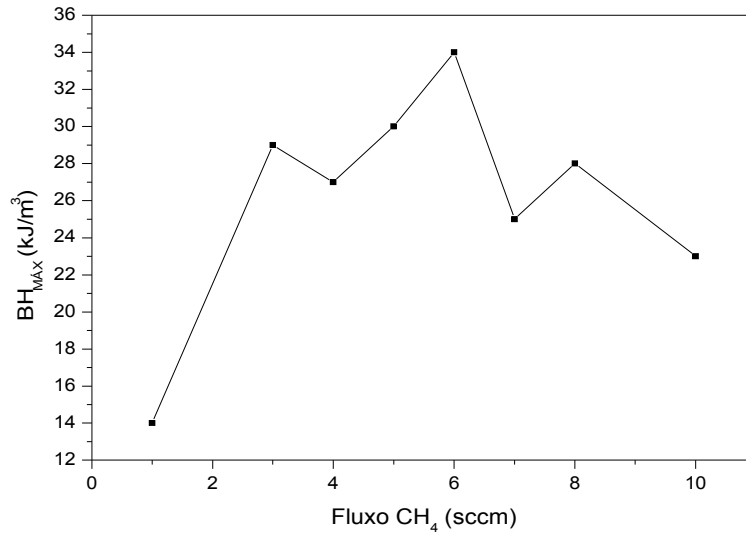


Figura 18 – Comportamento do BH_{max} em função do fluxo de CH₄

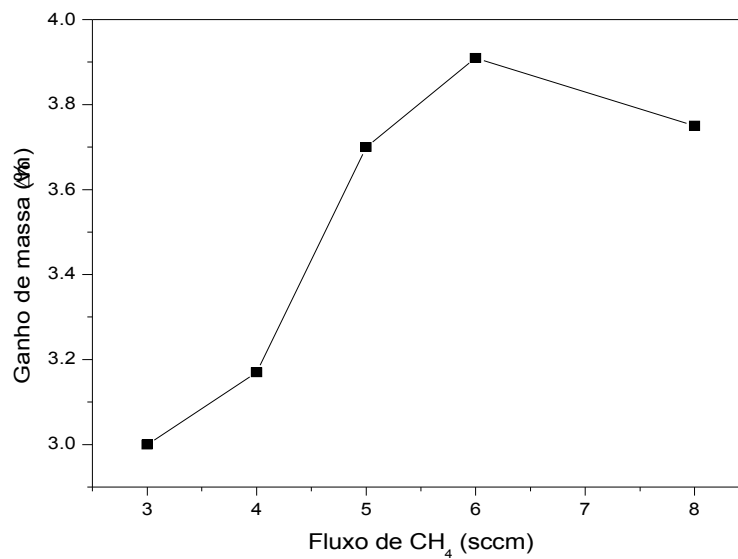


Figura 19 – Ganho percentual de massa da amostra, em função do fluxo de CH₄ usado durante o processamento.

5.3.3 Produção de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

O sucesso na homogeneização mecânica da liga através de metalurgia do pó tornou possível a obtenção de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ com propriedades magnéticas comparáveis à literatura (Iriyama, 1992; Queiroz, 2002; Wang, 1995). Verificamos melhores resultados para tempos de processamento de $2,4 \cdot 10^2$ s e temperatura variando de $7,2 \cdot 10^2$ a $8 \cdot 10^2$ K. A etapa inicial de limpeza, em descarga rica em hidrogênio, permitiu reduzir em 40 vezes o fluxo de hidrogênio durante o processamento em relação a trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso grupo.

Na tabela 7 estão expostas as condições de ensaio que alcançaram melhor desempenho na produção de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ para a presente liga, com as condições de homogeneidades ajustadas conforme discutido anteriormente. Na tabela 8 apresentamos um dos conjuntos de resultados típicos alcançados a partir dessas condições de ensaio. De acordo com os dados de variação de massa da tabela 8, podemos estimar que $\langle x \rangle \cong 2,43$. Este é certamente mais um indicativo da eficiência do processamento em plasma de misturas gasosas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$) excitado por microondas em relação ao processamento convencional (reação gás-sólido a volume constante), principalmente se levarmos em conta a diferença nos tempos de processamento envolvidos.

Processamento em plasma de microondas – Condições de ensaio:	
Fluxo de N_2	50 sccm
Fluxo de H_2	1 sccm
Fluxo de CH_4	3 sccm *
Pressão	2 Torr
Temperatura	$(7,2 - 8,0) \cdot 10^2$ K
Tempo	$2,4 \cdot 10^3$ s

Tabela 7 – Condições de ensaio otimizadas para a produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

* Apenas durante os 180 s iniciais do processamento.

ensaio	$\mu_0 j H_c$ (T)	J_f (T)	J_d (T)	ΔJ (T)	j_{Br} (T)	BH_{max} (kJ/m³)	Δm (%)
1	0,087	1,32	0,65	0,67	0,97	29	3
2	0,092	1,31	0,63	0,68	0,99	33	3,17
3	0,075	1,27	0,75	0,52	0,88	22	1,4
4	0,098	1,21	0,58	0,63	0,87	27	3
5	0,054	1,36	0,94	0,42	0,91	16	3
6	0,053	1,33	0,94	0,39	0,88	15	2,12
7	0,044	1,41	1,02	0,39	0,85	15	1,36
Média	0,071	1,31	0,78	0,53	0,91	22,4	2,43
<i>Desvio Padrão</i>	0,02	0,06	0,02	0,13	0,05	7,4	0.80

Tabela 8 – Um dos conjuntos de dados representando resultados típicos alcançados nas figuras de mérito magnético de intersticiais produzidos.

5.3.4 Intersticiais em amostras de granulometria grossa

Neste trabalho, investigamos também a formação de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ na liga mãe na forma de fragmentos de lingote. O objetivo do processamento de amostras de granulometria grossa, é investigar até que profundidade podemos obter êxito na formação de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ através da pós-descarga de plasmas excitados por microondas. Esta informação pode então guiar-nos no sentido de determinar um tamanho ideal de grão ou quais os limites de tamanho de partícula do material pulverizado. Com as amostras de granulometria grossa, a verificação da efetividade do processamento é feita por microscopia ótica, pela visualização de texturas de domínios magnéticos através da técnica de *Efeito Kerr*. Trabalhos anteriores realizados em nosso grupo (Queiroz, 2002), com liga mãe $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em melhores condições de homogeneidade, atingiram resultados promissores na produção dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Texturas de domínios magnéticos foram observadas a profundidades de até $100\mu\text{m}$ na amostra (Figura 20).

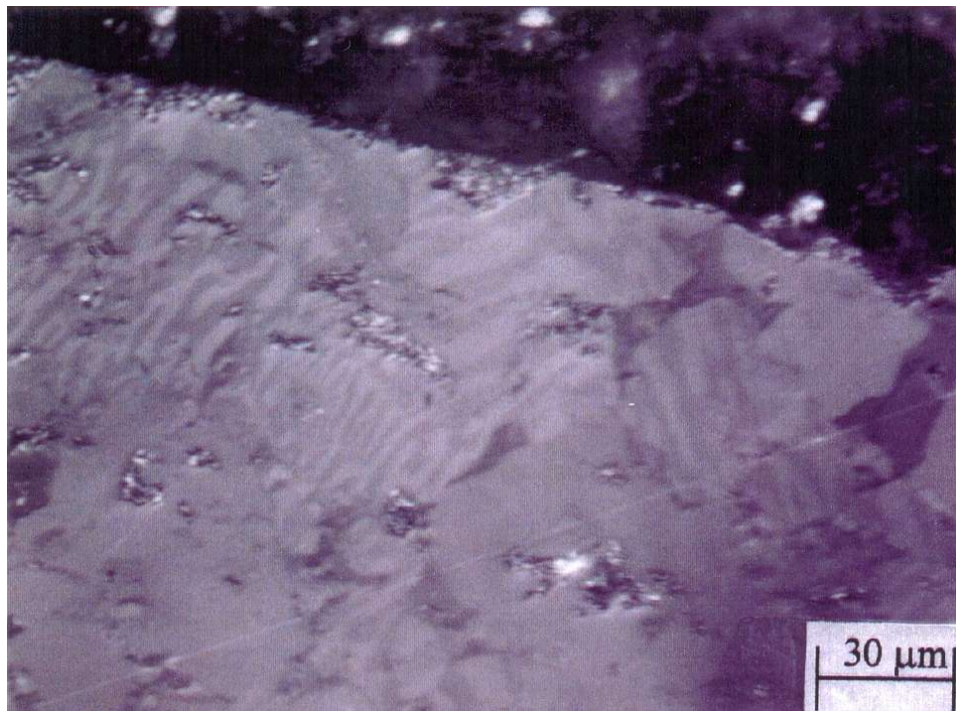


Figura 20 – Texturas de domínios magnéticos confirmando a efetividade do processamento em amostra de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ de granulometria grossa. FONTE: Queiroz, 2002, página 113.

Tendo em vista as inapropriadas condições de homogeneidade da liga mãe (figura 11 e tabelas 4 e 5) utilizada em nosso trabalho, o processamento em plasma não se mostrou satisfatoriamente eficiente na formação dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ a partir da liga não homogeneizada. Conseguimos observar texturas de domínios magnéticos a profundidades de até $60\mu\text{m}$, tipicamente variando de 30 a $60\mu\text{m}$ (Figura 21). No material em forma de partículas de grande granulometria, a absorção de grandes quantidades de hidrogênio pelas fases ricas em samário tendem a fragilizar excessivamente a amostra, prejudicando sensivelmente suas propriedades mecânicas de resistência a impactos e deformação. Nossos resultados sugerem que para que o processamento via plasma de microondas atinja resultados melhores na formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ no material de grossa granulometria, são necessários maiores investimentos na área metalúrgica para que uma homogeneização mais promissora seja alcançada durante a produção da liga mãe.

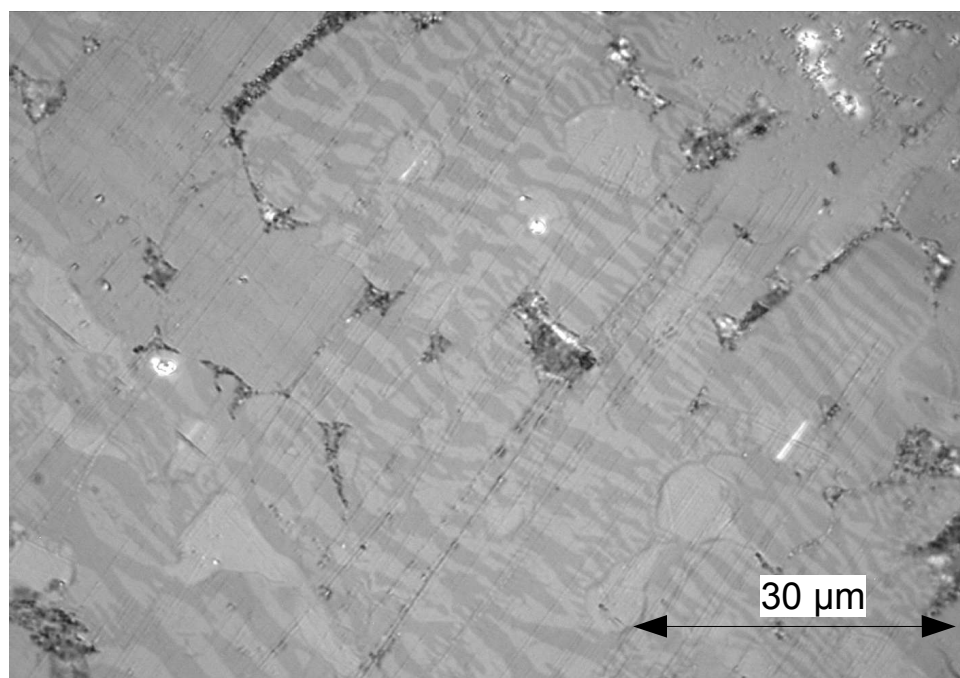


Figura 21 – Texturas de domínios magnéticos em amostras de granulometria grossa processadas ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$). Etapa Inicial: $[\text{N}_2: 0 \text{ sccm}, \text{H}_2: 20 \text{ sccm}]$, $T \cong 523 \text{ K}$, $P: 0,5 \text{ Torr}$, $t: 600 \text{ s}$. Processamento: $[\text{N}_2: 50 \text{ sccm}, \text{H}_2: 1 \text{ sccm}, * \text{CH}_4: 3 \text{ sccm}]$, $T \cong 798 \text{ K}$, $P: 2,00 \text{ Torr}$, $t: 2400 \text{ s}$. * 180 s iniciais do processamento.

6.0 CONCLUSÃO

A liga base $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ utilizada neste trabalho, apresentava condições de homogeneidade desfavoráveis ao processamento em plasma, tendo em vista parâmetros consagrados em trabalhos anteriores, principalmente excessiva quantidade da fase $\text{Fe-}\alpha$. Através de um processo de moagem seguido de peneiramento, as condições de homogeneidade foram melhoradas e os parâmetros de processamento puderam ser ajustados de modo a permitir a efetividade do processo de modificação intersticial através de plasma excitado por microondas, evitando a etapa de homogeneização convencional.

Homogeneização pela moagem:

- redução da fase $\text{Fe-}\alpha$ (caldeamento a frio do ferro);
- redução das fases ricas $\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$ (ação do H no processo de HD);
- otimização do tamanho de partícula ajustado às condições de processamento.

Observamos que a fase $\text{Fe-}\alpha$ tende a ser segregada nos pós de maiores granulometrias. Esta constatação pode ser suportada por um processo de caldeamento a frio sofrido pelo ferro durante a etapa de moagem.

Os melhores resultados na produção dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ foram atingidos para o pó com tamanho de partícula $\leq 38 \mu\text{m}$, em tempos de ensaio de $2,4 \cdot 10^3$ s, pressão de 2 Torr ($\approx 2,6 \cdot 10^2 \text{ N/m}^2$) e temperatura oscilando entre $(7,3 \text{ a } 8,0) \cdot 10^2 \text{ K}$.

A etapa inicial, na qual a amostra é mantida imersa por $6 \cdot 10^2$ s em uma descarga rica em hidrogênio, apresenta grandes efeitos de absorção de oxigênio adsorvido na amostra e nas paredes internas do reator e contribui para um aumento na coercividade dos intersticiais obtidos, além de permitir uma grande diminuição no fluxo de hidrogênio usado durante o processamento.

O uso de CH_4 , além de contribuir para a redução do oxigênio adsorvido, contribui para o endurecimento magnético dos intersticiais obtidos através do acréscimo na disponibilidade de hidrogênio, causado pela dissociação do CH_4 na descarga. Porém, o uso de metano em excesso, faz com que carbono residual seja depositado na superfície da amostra (causando grande aumento no ganho percentual de massa) e nas paredes internas

do reator, diminuindo a transferência de energia da radiação eletromagnética para os gases no interior do reator. Como consequência, a formação das espécies ativas de nitrogênio ficam comprometidas e uma sensível redução na efetividade do processamento para formação do intersticial é observada. Verificou-se que os resultados otimizados das propriedades magnéticas com o uso do CH₄ foram alcançados para fluxos de 3 sccm durante os $1,8 \cdot 10^2$ s iniciais do processamento.

Para o processamento, as condições otimizadas para produção dos intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x foram alcançadas para misturas gasosas (N₂+H₂+CH₄) nas seguintes proporções: N₂: 50 sccm, H₂: 1 sccm, CH₄: 3 sccm. Os resultados de figuras de mérito magnético alcançados foram: **J_r: 1,31 T; jBr: 0,91 T; μ₀jHc: 0,071 T; BH_{max}: 22,4 kJ/m³**. Estes são valores correntes encontrados na literatura citada.

Os resultados obtidos no tratamento do material na forma de pó permitem que se ajustem as condições de funcionamento do reator, otimizando a eficiência do processamento em plasma excitado por microondas, à formação de intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x. Com a otimização são alcançadas reduções no tempo de processamento e no fluxo dos gases utilizados.

Tendo em conta a experiência limitada a uma liga, se entende que algum esforço deve ser continuado no desenvolvimento de métodos e testes de rotina, para se verificar o estado de adequação de homogeneidade da liga ao processamento. Um vez desenvolvida rotina de adequação do material ao processamento no reator de plasma, algum investimento deverá ser feito na busca de um aumento no fator de escala utilizado na produção dos intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x.

Em se tendo êxito na busca de fator de escala e que intersticiais pulverizados de Sm₂Fe₁₇N_x, tal como descrito neste trabalho, possam ser produzidos industrialmente, uma perspectiva se abre para a busca de compactação do material via ligantes (metálicos e/ou poliméricos) visando a produção de ímãs de alto desempenho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDISSON, J. D., et al. **The Effect of Atmosphere Composition in Plasma Nitrogenation of Sm₂Fe₁₇**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 272-276, Supplement 1, 2004.

BIRMINGHAM_a. **The University of Birmingham**, http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/properties.htm - Acessado em 19/03/2006 - 18:50h.

BIRMINGHAM_b. **The University of Birmingham**, http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/history.htm - Acessado em 19/03/2006 - 18:40h.

COEY, J. M. D., SUN H., OTANI Y. **A New Family of Rare Iron Nitrides**. Proceedings of the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburg, Pennsylvania, 1990.

COEY, J. M.D. **Rare-Earth Iron Permanent Magnets**, Clarendon Press, Oxford, 1996.

CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**, Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

FEYNMAN, R. P., et al. **Física – Feynman, Mecânica Cuántica, Volumen 3**. Addison-Wesley Iberoamericana, 1971. Versão em espanhol da obra intitulada The Feynman Lectures on Physics, Quantum Mechanics, Volume III, por Richard P. Feynman, Robert B. Leighton e Matthew Sands, publicada originalmente em inglês por Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, E.U.A., 1965.

FONER, S. **Versatile and Sensitive Vibrant Sample Magnetometer**. Rev. Sci. Instrum, v. 30, 1959.

HORIUCHI, H., et al. **Effects of N, C and B Additions on the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Crystal Structure and Magnetic Properties**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 222, 1995.

IRIYAMA, T., et al. **Effect of Nitrogen Content on Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 6$)**. IEEE Transactions on Magnetics, n. 28, vol. 5, 1992.

ISNARD, O. **Neutron Powder-Diffraction Study of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.9}$** . Physical Review B, vol. 45, n° 6, 1992.

ITOH, M., et al. **Nitrogen Storage Properties Based on Nitrogenation and Hydrogenation of Rare Earth-Iron Intermetallic Compounds R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Sm}$)**. Journal of Alloys and Compound, n. 288, 1999.

KOBAYASHI, K., et al. **The Origin of Enhancement of Magnetic Properties in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 3$)**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 247, 2002.

LEITE, J. P., **Estudo da Viabilidade do Uso de Fluxo e Plasma de N_2 na Nitretação da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$** . Tese de Doutorado, UFSC 1999.

MALVOS, H. **Modelling of a Microwave Postdischarge Nitriding Reactor**. Surface and Coatings technology, vol. 59, 1993.

NDT Resource Center. - <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/MagParticle/Physics/HysteresisLoop.htm>
- acessado em 19/03/2006 - 19:20h.

PINTO, A. V. A., TAYLOR, T. R., **N_2 Plasma Source Using Direct Injection of Microwave from a Domestic Oven Magnetron into a Cylindrical Cavity**. XIX CBRAVIC, Campinas, 1999.

QUEIROZ, C. A., **Produção e Caracterização de Propriedades Magnéticas de Intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Processados em Pós-descargas de Plasma Excitado por Microondas e Sob Misturas Gasosas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$)**, Tese de Doutorado, UFSC, 2002.

STRNAT, K. J., HOFFER, G., **A Family of New Cobalt-Base Permanent Magnet Materials**, Journal of Applied Physics, v. 38, nº 3, 1967.

TAYLOR, A. W. **Obtenção da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Através do Processo de Redução Calciotérmica Visando a Produção de Ímãs a Base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$** , Trabalho de Conclusão de Curso, UFSC, 2004.

WANG, J. L., et. al. **Study on High Performance $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Magnets**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 222, 1995.