

JOSÉ CARLOS BOARETO

**PREPARAÇÃO DE PÓS PARA A PRODUÇÃO DE ÍMÃS COMPÓSITOS
ANISOTRÓPICOS À BASE DE Sm-Fe-N**

FLORIANÓPOLIS

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOSÉ CARLOS BOARETO

**PREPARAÇÃO DE PÓS PARA A PRODUÇÃO DE ÍMÃS COMPÓSITOS
ANISOTRÓPICOS À BASE DE Sm-Fe-N**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Paulo Antônio Pereira Wendhausen

FLORIANÓPOLIS

2006

JOSÉ CARLOS BOARETO

PREPARAÇÃO DE PÓS PARA A PRODUÇÃO DE ÍMÃS COMPÓSITOS
ANISOTRÓPICOS À BASE DE Sm-Fe-N

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre de Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Ana Maria Maliska
Coordenadora

Prof. Paulo A. P. Wendhausen, Dr. Ing.
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Cardoso de Lima – Presidente

Prof. Dr. Nelson Jhoe Batistella

Prof. Dr. Marcos Campos

Prof. Dr. Ted Ray Taylor - Suplente

Ficha Catalográfica

BOARETO, José Carlos
PREPARAÇÃO DE PÓS PARA A PRODUÇÃO DE ÍMÃS COMPÓSITOS
ANISTRÓPICOS À BASE DE Sm-Fe-N. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
xiv, 55p.
Dissertação de Mestrado
Orientador: Paulo Antônio Pereira Wendhausen
1. Ímãs Permanentes 2. SmFeN 3. Redução Calciotérmica.
I. Universidade Federal de Santa Catarina
II. Título

À minha noiva Jaqueline

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, que além de orientador é também um amigo;

aos Profs. Abio Valeriano de Andrade Pinto, Ted Ray Taylor e Aloísio Nelmo Klein, pela colaboração tanto na parte técnica quanto teórica do trabalho;

aos colegas de pós graduação do PGMAT, em especial ao Rubens Hesse;

aos colegas de laboratório Rodrigo Pacher, Arthur Taylor, Marcos Felisberto, Cristiano da Silva, Agonir Wenginovits e Tiago Schmit;

aos alunos de iniciação científica Juliano Soyama e Ana Marta Liberal, que contribuíram fortemente para este trabalho;

à Empresa EMBRACO SA pelo auxílio financeiro e pelo incentivo na pesquisa;

à FINEP pelo auxílio financeiro;

à CAPES pela concessão da bolsa;

à minha família e demais amigos.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Problema e Justificativa.....	2
1.2 Objetivos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1 Fundamentos de Magnetismo.....	4
2.2 Materiais Magnéticos	6
2.2.1 Diamagnetismo.....	8
2.2.2 Paramagnetismo.....	9
2.2.3 Ferromagnetismo	9
2.3 Propriedades Magnéticas.....	13
2.3.1 O Laço de Histerese.....	13
2.3.2 Remanência	14
2.3.3 Coercividade	15
2.3.4 Permeabilidade Diferencial	15
2.3.5 Polarização de Saturação	15
2.4 Tipos de Materiais Ferromagnéticos	15
2.4.1 Materiais Ferromagnéticos Duros	16
2.4.2 Ímãs à base de terras-raras (TR) e metais de transição (MT).....	18
2.5 Materiais Para Produção de Ímãs	18
2.5.1 Neodímio – Ferro - Boro	19
2.6 Os Ímãs à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	20
2.7 Redução Calciotérmica.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Preparação da liga.....	23
3.1.1 Preparação da Mistura	23
3.1.2 Redução Calciotérmica.....	25
3.1.3 Lavagem da liga.....	26
3.1.4 Modificação Intersticial com Nitrogênio.....	26
3.1.5 Moagem	27
3.2 Produção do Material de Referência	27
3.3 Análises	27
3.3.1 Teor de Oxigênio	27

3.3.2	Difração de Raios X	27
3.3.3	Magnetometria de Amostra Vibrante	28
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1	Determinação dos Parâmetros Tempo e Temperatura.....	30
4.2	O Processo de Lavagem Seguido da Introdução do Nitrogênio.....	31
4.2.1	O Efeito do Excesso de Sm_2O_3	33
4.3	A Introdução do Nitrogênio em Ciclo Único	34
4.4	Avaliação de Textura.....	35
4.4.1	Presença dos Aglomerados.....	37
4.5	Aumento no Tempo de Processamento	40
4.6	Alteração do Pó de Ferro	41
4.6.1	Ferro Esponja.....	41
4.6.2	Ferro Atomizado à Água	44
4.7	Moagem Química	47
5	CONCLUSÃO.....	49
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 Campo desmagnetizante. a) H b) B (Fonte: Cullity 1972).....	6
Figura 2.2 Curva de Bethe-Slater. Fonte: www.ne.jp/asahi/shiga/home/RPL/MemorialLec.htm	11
Figura 2.3 Movimentação das paredes de domínio com um campo externo aplicado. Fonte: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/ferro.html	12
Figura 2.4 Etapas da magnetização mostrando a configuração dos domínios. Fonte: http://pkukmweb.ukm.my/~rahim/magnetic%20lecture.htm	13
Figura 2.5 Curva de histerese mostrando a relação BxH e JxH. Fonte: http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/hysteresis.htm	14
Figura 2.6 laço de histerese magnética para materiais ferromagnéticos moles e duros. Fonte: http://www9.dw-world.de/rtc/infotheque/electronic_components/inductors.html	16
Figura 3.1 Misturador.	25
Figura 3.2 Cadinho utilizado na redução calciotérmica.	25
Figura 4.1 Relação entre as intensidades dos principais picos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e Fe em função dos parâmetros Tempo (min) e Temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Fonte: [Taylor 2004].....	30
Figura 4.2 Espectro de difração de raios X de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calciotérmica e lavado apenas em água.	31
Figura 4.3 Espectro de difração de raios X de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica e lavado apenas em água. Após tratamento térmico com nitrogênio à 450°C por 16h. Marcação mostra pico de Fe.	32
Figura 4.4 Espectro de difração de raios X de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica e lavado em água destilada e ácido acético. Após tratamento térmico com nitrogênio à 450°C por 16h. Marcação mostra pico de Fe.....	32
Figura 4.5 Espectro de difração de raios X de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calciotérmica utilizando 5 e 10% de excesso de óxido de samário. Marcação mostra pico de Fe.	33
Figura 4.6 Espectro de difração de raios X de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando 10% de excesso de óxido de samário e lavado em água destilada e ácido acético. Após tratamento térmico com nitrogênio à 450°C por 16h. Marcação mostra pico de Fe.....	34
Figura 4.7 Espectro de difração de raios X de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica e tratado em uma atmosfera de nitrogênio a 450°C por 16 h em ciclo único. Marcação mostra posição onde o Fe possui um pico.	35

Figura 4.8 Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando pó de Fe carbonila e modificado intersticialmente por nitrogênio à 450°C por 16 h.	36
Figura 4.9 Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por fusão e modificado intersticialmente por nitrogênio à 450°C por 16 h.....	36
Figura 4.10 Partículas monocristalinas aglomeradas.	37
Figura 4.11 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calciotérmica. Aglomerados.	38
Figura 4.12 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calciotérmica e moído por 1 h. Aglomerados destruídos.....	38
Figura 4.13 Imagem de MEV mostrando contornos de grão no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando o pó de fe carbonila.	39
Figura 4.14 Perfil térmico de ciclo único com patamar para crescimento de grão. (X= 0, 150, 300 e 450 min).....	40
Figura 4.15 Diferença na polarização à 1,5T na direção fácil e difícil do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica com patamar para crescimento de grão.	41
Figura 4.16 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 5 h temperatura 1000°C.....	42
Figura 4.17 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 7,5 h temperatura 1000°C.....	42
Figura 4.18 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 10 h temperatura 1000°C.....	42
Figura 4.19 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 5 h temperatura 1100°C.....	42
Figura 4.20 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 7,5 h temperatura 1100°C.....	42
Figura 4.21 Pó de Fe emponja, tempo de processamento 10h temperatura 1100°C.	42
Figura 4.22 Difração de raios X de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando: pó de a) Fe carbonila, b) Fe esponja e c) Fe atomizado à água. Circulos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, Triângulo Fe.	43
Figura 4.23 - Imagem de MEV mostrando a microestrutura do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido utilizando o Fe esponja.	44
Figura 4.24 Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando o pó de Fe esponja moído por 2 h.....	44
Figura 4.25 Imagem de MEV do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ formado após 6 horas de tratamento à 1000°C.....	45
Figura 4.26 Polarização à 1,5 T na direção fácil para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calciotérmica em função do tempo de processamento.	46
Figura 4.27 - Imagem de MEV mostrando a microestrutura do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica com pó de Fe atomizado à água.	46

Figura 4.28 - Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando pó de Fe atomizado à água.	47
Figura 4.29 - Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando pó de Fe atomizado à água moído por 6h.	47
Figura 4.30 - Ciclo térmico de redução calciotérmica, hidrogenação e modificação intersticial utilizado.	48
Figura 4.31 - Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando o pó de Fe carbonila e realizando o processo HD antes da nitrogenação.	48

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 2.1 Resumo dos diferentes tipos de materiais magnéticos. Fonte: http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/type.htm	8
Tabela 2.2 alguns compostos intermetálicos de importância comercial e suas respectivas propriedades intrínsecas. Fonte: a) [Coey 1996] b) [Wendhausen 1995]	19
Tabela 3.1 Tamanho de partícula dos materiais utilizados.....	24
Tabela 4.1 - Propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calcio-térmica antes e após moagem. *moído em um moinho planetário de alta energia	39

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Ar	Argônio
Au	Ouro
B	Boro
B	Campo Magnético
Ba	Bário
BH _{max}	Produto Energia Máximo
B _r	Remanência
BSE	Elétrons Retroespalhados
C	Carbono
C	Constante de Curie
Cr	Cromo
Cu	Cobre
D	Coefficiente de Difusão
E _{ex}	Energia de Troca
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
H	Campo Magnético Externo
H _c	Coercividade
HD	Decrepitação por Hidrogênio
H _d	Campo desmagnetizante
HDDR	hidrogenação, decomposição, desorção e recombinação
J	Polarização Magnética
J _{ex}	Integral de Troca
jH _c	Coercividade Intrínseca
M	Magnetização
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mn	Manganês
M _s	Magnetização de Saturação

MT	Metal de Transição
N	Nitrogênio
Nd	Neodímio
N_d	Campo Desmagnetizante
Pt	Platina
S	Spin
SE	Elétrons Secundários
Sn	Estanho
T	Temperatura
t	Tempo
T_c	Temperatura de Curie
TR	Terra Rara
x	Distância
ΔJ	Diferença entre a Polarização na Direção Fácil e na Direção Difícil
μ	Permeabilidade Magnética
μ'	Permeabilidade Magnética Diferencial
μ_0	Permeabilidade Magnética do Vácuo
μ_B	Módulo do Momento de Spin
χ	Susceptibilidade Magnética
χ'	Susceptibilidade Magnética Diferencial

RESUMO

O mercado de ímãs permanentes hoje é dominado pelos ímãs à base de ferrite para aplicações de baixo desempenho e custo e pelos ímãs de terras raras e metais de transição (TR-MT) para as aplicações em que é necessário alto desempenho. Entre os últimos os mais utilizados são aqueles produzidos à base de Nd-Fe-B. Estes ímãs podem ser produzidos tanto na forma de materiais sinterizados quanto na forma de materiais compósitos onde é utilizada uma matriz polimérica para a resistência mecânica e uma fase metálica para as propriedades magnéticas. Uma das desvantagens dos ímãs compósitos produzidos utilizando-se Nd-Fe-B é o fato destes serem isotrópicos e terem uma importante propriedade, a remanência, diminuída devido ao não alinhamento cristalográfico do material. Uma solução viável na produção de ímãs compósitos anisotrópicos, que possuem alinhamento cristalográfico, é a utilização de outro material, à base de Sm-Fe-N.

Neste trabalho estudou-se a preparação deste material, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, utilizando-se uma técnica já utilizada para produção de outra liga TR-MT, SmCo_5 , a redução calciotérmica e sua posterior modificação intersticial com nitrogênio. Esta é uma rota de processamento que não apresenta custos muito elevados devido ao fato de utilizar o Sm na forma de óxido. Objetivou-se a produção de pós com características microestruturais e propriedades magnéticas apropriadas para produção de ímãs compósitos.

A sequência de atividade foi: 1) mistura das matérias primas, 2) redução calciotérmica / difusão, 3) lavagem da liga, 4) modificação intersticial e 5) moagem.

A princípio foi possível produzir a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ pelo processo de redução calciotérmica. Entretanto para se obter um processo adequado de introdução do nitrogênio sem formação de ferro livre, o que causa detrimento das propriedades magnéticas, foi necessário um estudo da influência do excesso do óxido de samário utilizado no processo. Este estudo levou à

conclusão de que um mínimo de excesso é necessário para que a reação de difusão se complete mas que um excesso muito grande dificulta o processo de lavagem, resultando em contaminação da liga. O valor ótimo encontrado para as condições de trabalho foi 10% em massa.

Mesmo utilizando-se um excesso controlado de óxido de samário ainda assim ocorreu formação de ferro livre durante o processo de modificação intersticial. Este problema foi resolvido através da alteração no fluxo de produção da liga. Optou-se por realizar a introdução do nitrogênio antes da lavagem, no mesmo ciclo da redução calciotérmica. Esta rota de processamento propiciou produzir a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ sem formação de ferro livre, resultado este observado através de difração de raios X.

Apesar do material produzido em ciclo único apresentar uma composição adequada ele não possuía tais propriedades magnéticas. O material não apresentava comportamento anisotrópico tal qual o material produzido por fusão. Uma investigação microestrutural levou à conclusão de que a causa deste comportamento era a presença de partículas com tamanho de grão muito pequeno. Este aspecto das mesmas dificultava sua moagem e não produzia partículas monocristalinas, não possibilitando o alinhamento cristalográfico, textura.

Inicialmente tentou-se produzir partículas de grãos maiores através de um tratamento térmico para crescimento de grão, este método não possibilitou melhora das propriedades. Outra alternativa testada foi a utilização de matérias primas, pós de ferro, com microestrutura mais grosseira. Esta alternativa trouxe resultados positivos no aumento da textura dos materiais produzidos. O material produzido com o pó de ferro esponja apresentou textura semelhante ao material produzido por fusão.

A terceira tentativa de se produzir um material anisotrópico foi a utilização do pó de ferro carbonila (o mesmo utilizado inicialmente) na produção do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e utilizar uma “moagem química” do material com hidrogênio, um processo conhecido como decrepitação por hidrogênio (HD). Isto foi feito logo após a redução calciotérmica, antes da introdução do nitrogênio.

Esta técnica produziu um material com alto grau de textura onde a diferença na polarização em diferentes direções foi maior que a do material de referência produzido por fusão. O que indica um material bastante anisotrópico.

ABSTRACT

The most important magnets in the market today are the ferrites for low cost applications and Nd-Fe-B alloys for high performance applications. There are two different ways to produce Nd-Fe-B magnets, sintered and bonded. The disadvantage of Nd bonded magnets is that they are isotropic and, therefore, have a lower remanence due to the lack of texture. One feasible solution for anisotropic bonded magnet production is the Sm-Fe-N alloy.

This work studies the preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ by calciothermic reduction diffusion, the main technique used in the production of SmCo_5 , and later nitrogenation to $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. This method is cheaper due to the fact that it uses Sm in the form of Sm_2O_3 . The production of powder with appropriate microstructural characteristics and magnetic properties is the main point of the study.

The sequence to produce the alloy was: 1) mixing the raw materials, 2) calciothermic reduction diffusion, 3) washing, 4) nitrogenation and 5) milling.

The $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound was obtained by calciothermic reduction diffusion. However, in order to perform a nitrogenation without the formation of free iron, which is bad for the magnetic properties, it was necessary to study the influence of the Sm_2O_3 excess. This study leads to the conclusion that a minimum of excess is necessary in order to complete the reduction diffusion process but a large excess makes the washing process more difficult, which results in contamination. The optimum value for the conditions used in this work was 10 wt% in excess of Sm_2O_3 in relation to stoichiometric $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Even with control of the Sm_2O_3 excess there was still formation of free iron during nitrogenation. This problem was solved by changing the process route. The nitrogenation was carried out in the same cycle as the calciothermic reduction diffusion. This processing route produced $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ without the formation of free iron as observed with X-ray diffraction.

Despite the fact that the material produced in a single cycle had the right composition, its magnetic properties were inferior to the material produced by melting. Microstructural evidences implied that the material produced by calciothermic reduction produced particles with a fine grain size and milling couldn't produce monocrystalline particles.

Three different alternatives were investigated to solve this problem. The first one was to use a thermal treatment in order to obtain a microstructure coarsening. This process didn't improve the magnetic properties. The second alternative was to change the iron powder for a powder with coarser microstructure. The material produced with sponge iron powder presented the same degree of texture as the one produced by arc melting.

The last tentative to produce an anisotropic material was to use carbonyl iron powder (the same used initially) to produce $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and perform an hydrogen decrepitation (HD). This treatment was carried out right after the reduction diffusion and before the nitrogenation. This processing route leads to materials with a high degree of texture, where the difference in polarization is higher than in the reference melted material. This indicates a highly anisotropic behavior.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Problema e Justificativa

Os materiais compostos de elementos terras raras (TR) e metais de transição (TM) têm o domínio do mercado de ímãs de alto desempenho [O'Handley 2004]. Mesmo após diversas tentativas em se obter ímãs permanentes a base de outros elementos, ainda não se obteve sucesso. Outros materiais conhecidos não possuem propriedades compatíveis com essas ligas [Jiles 2003].

O custo da matéria prima, bem como as dificuldades técnicas envolvidas na produção de ímãs de TR – TM faz com estes apresentem um elevado custo. Porém a forma de processamento pode baratear o produto, sendo que destas, a mais barata é a produção de ímãs compósitos, (*bonded magnets*), já produzindo o ímã no formato final necessitando de pouco ou nenhum acabamento, sem utilizar altas temperaturas durante o processamento.

No mercado de ímãs compósitos o material líder na utilização é o NdFeB, que possui boas propriedade intrínsecas e extrínsecas. Atualmente, os ímãs compósitos de NdFeB, largamente utilizados no mercado, têm suas propriedades reduzidas devido ao fato de serem isotrópicas [Taliyan 2004], ou seja, apresentam propriedades como remanência e coercividade iguais em todas as direções. Pode-se maximizar estas propriedades em uma direção através do alinhamento cristalográfico do material, a textura. Existem técnicas de produção de pós de NdFeB para produção de ímãs compósitos que geram materiais anisotrópicos, porém ainda não estão industrialmente estabelecidas [Honkura 2004].

Além disso, a fase Nd₂Fe₁₄B, que é a fase com alta anisotropia magnetocristalina dos ímãs à base de Nd, possui uma temperatura de Curie baixa (312°C), o que reduz suas propriedades quando utilizada em aplicações de alta temperatura.

Como uma alternativa a estes materiais estão sendo utilizados ímãs à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, a qual é uma fase de excelentes propriedades intrínsecas descoberta na década de 90 [Coey 1991]. A utilização de ímãs SmFeN vem crescendo e grandes empresas como a Sony, por exemplo, já estão utilizando estes materiais. Em 2004 os ímãs de SmFeN já ocupavam 14% do mercado japonês de ímãs compósitos [Benecki 2004].

O $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ é um material altamente indicado para produção de ímãs compósitos, uma vez que, diferentemente do NdFeB, pode ser fabricado na forma de um material anisotrópico apenas por separação dos grãos, o que pode ser feito através da moagem [Wendhausen 1995].

Outro aspecto relevante sobre este material é que ele não pode ser sinterizado [Coey 1991]. A fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ é metaestável e quando exposta as altas temperaturas se decompõem em nitreto de samário e ferro. Sua produção é normalmente via fusão, homogeneização, cominuição e posterior modificação intersticial [Harris 1998]. Porém uma técnica mais barata e eficiente, que foi inicialmente concebida para a produção de ligas à base de samário e cobalto e já se mostrou viável na produção de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ é a redução calciotérmica [Kobayashi 1994].

1.2 Objetivos

Nesse trabalho foi determinada uma rota de preparação de pós de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ a partir da introdução de nitrogênio intersticial na liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzida por redução calciotérmica. Esses pós devem ter propriedades magnéticas adequadas para utilização na produção de ímãs compósitos anisotrópicos.

Para se atingir esse objetivo duas etapas são fundamentais:

- 1) Obter um material monofásico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, visto que outras fases ferromagnéticas com menor anisotropia magnetocristalina irão causar perda das propriedades magnéticas; e,
- 2) Obter um material “monocristalino” para que seja possível orientar o material sob um campo magnético.

Também será produzido um material através de fusão para servir como referência.

2 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Fundamentos do Magnetismo

Um campo magnético é, por definição, uma variação na energia de um determinado volume, ou mais precisamente, um gradiente de energia que produz uma força a qual pode ser detectada através da aceleração de carga elétrica no campo, da corrente em um condutor, pelo torque em dipolos magnéticos ou pela reorientação de spins de elétrons [Jiles 1991]. Ele é gerado pela movimentação de cargas elétricas, ou pelo spin. A intensidade de campo magnético \vec{H} pode ser calculada através da lei de Biot-Savart ou pela lei de Ampere [Cullit 1972] quando este é gerado por uma corrente elétrica.

Quando um campo magnético é aplicado em um meio, ocorre uma “resposta” ao campo. Essa resposta é chamada de indução magnética \vec{B} ou densidade de fluxo magnético. Em alguns casos, \vec{B} será uma função linear de \vec{H} , como por exemplo, no vácuo. No entanto esse comportamento não se repete para os materiais.

Quando um campo magnético é aplicado sob um meio espera-se uma reação deste meio com o campo e essa reação pode ocorrer de diversas maneiras, a saber:

1. diminui levemente o fluxo magnético no meio– diamagnetismo
2. aumenta levemente o fluxo magnético no meio– paramagnetismo ou antiferromagnetismo
3. aumenta fortemente o fluxo magnético no meio– ferromagnetismo ou ferrimagnetismo

Todas as substâncias são magnéticas, porém as duas primeiras classes geram variações de fluxo de tipicamente 0,02% do valor de \vec{H} [Jiles 1991] e são, portanto chamadas usualmente de não-magnéticas. Já materiais da terceira classe podem gerar variações no fluxo magnético de milhares ou até milhões de vezes e são, portanto, chamados materiais magnéticos.

Existem dois tipos de momentos magnéticos nos átomos, aquele devido ao movimento dos elétrons em torno do núcleo chamado de momento magnético orbital e o momento magnético de spin. O momento magnético associado à movimentação orbital é semelhante àquele gerado por uma corrente circular em um condutor sem resistência elétrica [Cullit 1972]. O momento de spin é uma propriedade universal dos elétrons em qualquer temperatura. Ele pode ser explicado como sendo devido à rotação do elétron sob seu próprio eixo, porém isto não possui significado físico [Cullit 1972]. O módulo de momento de spin foi calculado e medido como sendo:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad \text{eq. 2.1}$$

Se formos analisar o átomo como um todo, teremos que o vetor soma de todos os momentos magnéticos dos elétrons podem ter os seguintes valores:

- 1) Os momentos magnéticos estão orientados de forma que um cancela o outro e o átomo como um todo não possui momento magnético líquido. Isto ocorre nos materiais diamagnéticos.
- 2) Os momentos magnéticos dos elétrons se cancelam apenas parcialmente e resta um momento magnético líquido no átomo. Isto ocorre nos materiais ferromagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Somando-se todos os momentos magnéticos e dividindo-os pelo volume do material tem-se a magnetização \vec{M} . A relação entre magnetização e indução magnética é:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}), \quad \text{eq. 2.2}$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Analizando a figura 2.1 que apresenta os vetores \vec{B} , \vec{M} e \vec{H} dentro de uma barra de um material magnético podemos verificar que os vetores \vec{M} e \vec{H}_d (campo desmagnetizante) estão em sentidos opostos. \vec{H}_d tende então a desmagnetizar o material e é chamado campo desmagnetizante.

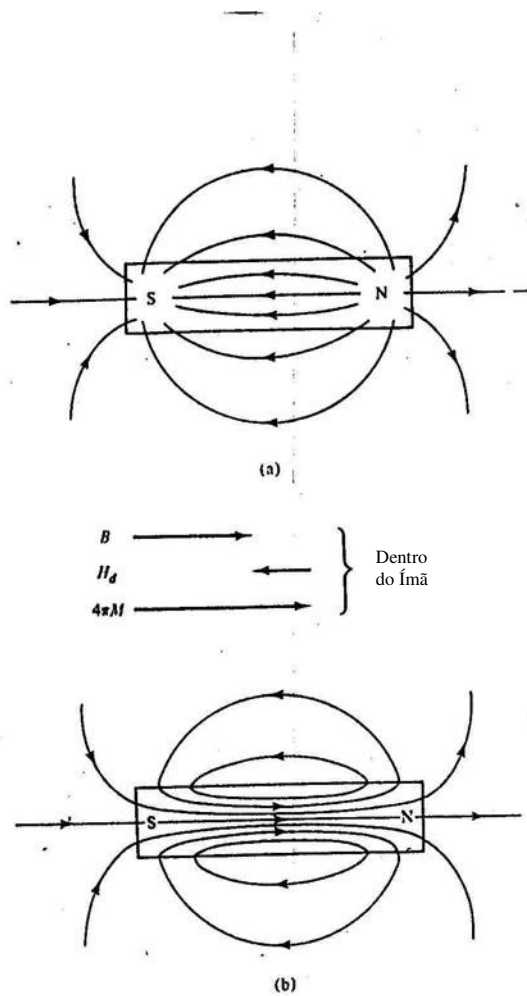


Figura 2.1 Campo desmagnetizante. a) \vec{H}_d b) \vec{B} (Fonte: Cullity 1972)

H_d está presente sempre quando o campo magnético não pode agir sobre um caminh fechado de material. Em aplicações isto implica que existem dois polos e um campo desmagnetizante. Ele pode ser representado por:

$$\vec{H}_d = N_d \vec{M}, \quad \text{eq. 2.3}$$

onde N_d é o fator desmagnetizante e é uma função da geometria do material.

2.2 Materiais Magnéticos

Para analisarmos detalhadamente o comportamento magnético de cada material precisamos antes definir duas grandezas: permeabilidade e susceptibilidade magnéticas.

Permeabilidade é a razão entre os módulos dos vetores indução magnética e campo externo aplicado enquanto a susceptibilidade é a razão entre os módulos dos vetores magnetização e campo externo aplicado [Jiles 1991]. Esses valores nem sempre são constantes para todos os materiais.

$$\mu = \frac{|\vec{B}|}{|\vec{H}|} \quad \text{eq. 2.4}$$

$$\chi = \frac{|\vec{M}|}{|\vec{H}|} \quad \text{eq. 2.5}$$

Ambas relações podem ser também descritas em uma forma diferencial [Jiles 1991].

$$\mu' = \frac{d|\vec{B}|}{d|\vec{H}|} \quad \text{eq 2.6}$$

$$\chi' = \frac{d|\vec{M}|}{d|\vec{H}|} \quad \text{eq 2.7}$$

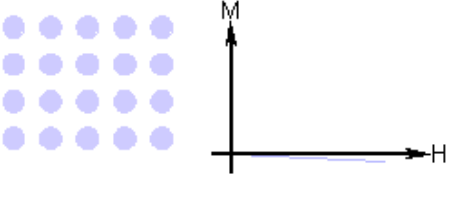
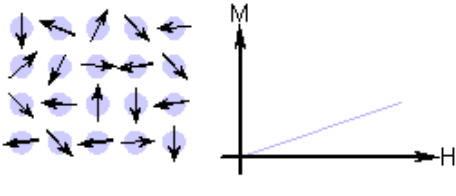
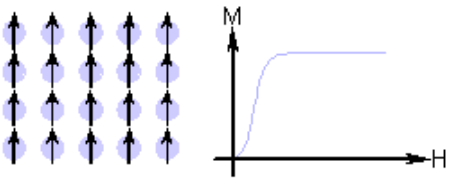
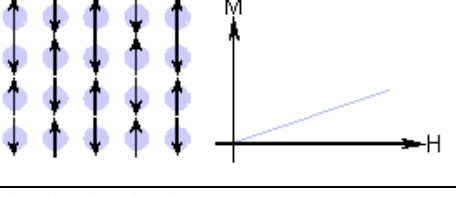
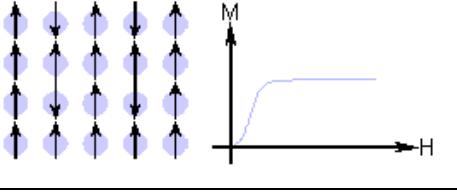
Nos materiais diamagnéticos, a susceptibilidade magnética é pequena e negativa. Ou seja, o vetor indução está no sentido contrário ao da aplicação do campo externo.

Nos materiais paramagnéticos, a susceptibilidade magnética é pequena e positiva. A indução possui o mesmo sentido do campo externo aplicado. Esses materiais podem ser paramagnéticos ou antiferromagnéticos.

Por fim, os materiais com as propriedades adequadas para produção de ímãs são os ferromagnéticos. Neles o valor de χ é grande e positivo, porém não é constante, o que faz com que estes materiais multipliquem o campo aplicado. Este comportamento é típico de materiais com comportamento atômico ferro ou ferrimagnéticos.

A Tabela 2.1 descreve resumidamente o comportamento dos materiais em função de seus comportamentos magnéticos:

Tabela 2.1 Resumo dos diferentes tipos de materiais magnéticos. Fonte: http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/type.htm

Tipo de Magnetismo	Comportamento atômico/magnético	Exemplo/Susceptibilidade
Diamagnetismo		Au / $2,76 \cdot 10^{-6}$ Cu / $0,77 \cdot 10^{-6}$
Paramagnetismo		β -Sn / $0,19 \cdot 10^{-6}$ Pt / $21,04 \cdot 10^{-6}$ Mn / $66,10 \cdot 10^{-6}$
Ferromagnetismo		Fe / $\sim 100,000$
Antiferromagnetismo		Cr / $3,6 \cdot 10^{-6}$
Ferrimagnetismo		Ferrite de Ba / ~ 3

2.2.1 Diamagnetismo

Materiais diamagnéticos são aqueles que não apresentam momento magnético atômico líquido. A susceptibilidade magnética surge do realinhamento de orbitais eletrônicos sob a ação de um campo magnético. Por este motivo, todos os materiais apresentam uma certa susceptibilidade magnética. Porém, naqueles onde existe um momento magnético atômico líquido, a susceptibilidade para ou ferro-magnética é muito maior e, portanto o efeito principal [Cullit 1972].

Do ponto de vista teórico, a susceptibilidade diamagnética foi explicada por Langevin. Ele considerou um elétron orbitando ao redor do núcleo de um átomo como uma corrente elétrica passando através de uma espira [Cullit 1972]. Um campo magnético irá acelerar ou desacelerar esse elétron e, portanto, contribuir para uma mudança no momento magnético. Essa indução magnética tem sempre sentido contrário ao campo aplicado.

2.2.2 Paramagnetismo

Nos materiais paramagnéticos, os momentos magnéticos orbitais e spin contribuem para a magnetização levando a uma susceptibilidade positiva. Em um primeiro estudo realizado através de uma série de medidas, Curie descobriu que a susceptibilidade variava inversamente proporcional à temperatura [Cullity 1972] e poderia se expressa pela relação:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad \text{eq. 2.8}$$

onde C é a constante de Curie.

Posteriormente, Langevin descreveu uma teoria para explicar esse fato. No entanto essa teoria previa apenas a interação do momento magnético atômico com o campo externo e com a temperatura e não levava em conta a interação dos átomos da vizinhança.

Com o intuito de acrescentar a interação dos átomos vizinhos, Weiss reescreveu a lei de Curie acrescentando uma constante de dimensão igual a temperatura [Jiles 1991].

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)}, \quad \text{eq. 2.9}$$

Tal constante representa a interação entre os átomos e está relacionada ao então chamado campo molecular. Ela é a T_c que representa também o limite térmico entre ferromagnetismo e paramagnetismo e é chamada Temperatura de Curie.

2.2.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos foram os primeiros a chamar a atenção para o magnetismo. Seus comportamentos são semelhantes aos paramagnéticos. No entanto os valores de susceptibilidade são muito mais altos no início e depois de uma determinada magnetização caem à zero. Essa magnetização é chamada magnetização de saturação M_s .

Inicialmente, Weiss atribuiu essa magnetização espontânea dos materiais ferromagnéticos à interação dos átomos com seus vizinhos e deu o nome à essa interação de campo molecular [Cullit 1972]. O campo molecular seria capaz de orientar sozinho os momentos magnéticos atômicos até um determinado valor conhecido como magnetização de saturação. Com o aumento da temperatura, a agitação térmica aumenta e a magnetização de saturação diminui. Ela mostra também que para os materiais ferromagnéticos esta contribuição se dá quase que totalmente devido ao momento de spin.

A teoria de Weiss fala do campo molecular, porém não explica sua origem. Ela implica em um fenômeno cooperativo, onde quanto maior o grau de alinhamento dos spins maior a força necessária para alinhar os spins nessa direção [Cullit 1972].

Este campo molecular na verdade não tem origem apenas magnética. Sejam dois átomos de hidrogênio onde cada um é composto por um próton e um elétron. Se os spins dos elétrons tiverem sentidos iguais esses irão se afastar, porém, se eles tiverem sentidos invertidos os dois átomos irão se ligar, ou seja existe uma determinada distância entre os dois átomos para a qual o valor de energia será mínimo. Esta força, entre os spins, é denominada força de troca (*exchange force*) e é consequência do princípio de exclusão de Pauli. Ela é de origem eletrostática e o nome troca é atribuído porque os dois elétrons podem orbitar em torno dos dois núcleos atômicos trocando de átomo[Cullit 1972].

Heisemberg mostrou que a energia de troca entre dois átomos é:

$$E_{ex} = -2J_{ex} \vec{S}_i \vec{S}_j \cos \phi, \quad \text{eq. 2.10}$$

onde J_{ex} é uma integral chamada integral de troca e $\vec{S}_i \vec{S}_j$ são os spins dos elétrons envolvidos. Apesar desta solução para a energia de troca não ser válida para os metais ela apresenta o valor J_{ex} que é de extrema importância para o estudo dos ímãs permanentes. Se J_{ex} é positivo a

energia é minimizada com spins paralelos, se é negativo a energia é minimizada com spins anti-paralelos. O que respectivamente gera materiais ferro e antiferromagnéticos.

O valor da integral de troca é difícil de se calcular para materiais complexos como o ferro. No entanto J_{ex} depende da distância entre os dois elétrons. A curva de Bethe-Slater, Figura 2.2, mostra uma relação entre J_{ex} e os raios dos orbitais 3d para metais de transição. J_{ex} também é um valor que está associado à temperatura de Curie.

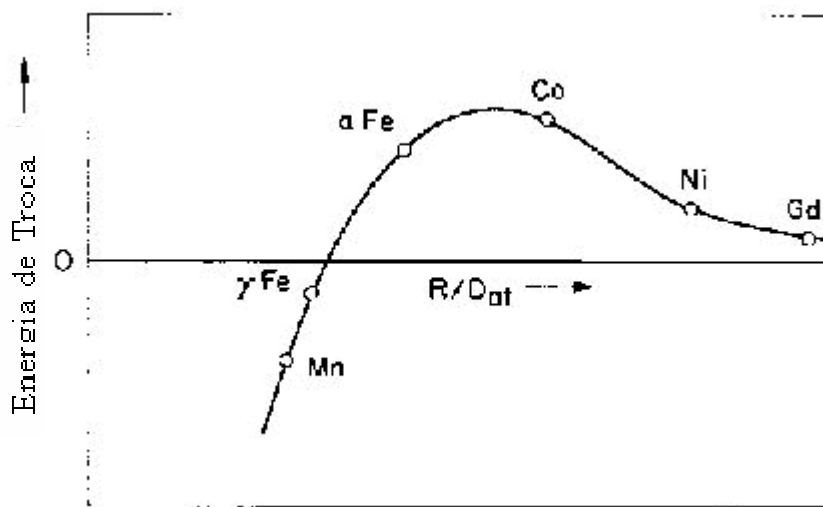


Figura 2.2 Curva de Bethe-Slater. No eixo y está a energia de troca e no eixo x está a razão entre os raios dos orbitais 3d e os raios atômicos para alguns metais de transição. Fonte: www.ne.jp/asahi/shiga/home/RPL/MemorialLec.htm

As forças de troca dependem principalmente das distâncias entre os elétrons e não da regularidade da rede cristalina. Assim, cristalinidade não é um requisito para comportamento ferromagnético.

Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos estão alinhados uniformemente em pequenos volumes chamados domínios magnéticos. Os domínios, no entanto, quando em equilíbrio, estão desalinhados entre si. Quando da presença de um campo magnético externo, os domínios se alinham na direção do campo.

Dentro da teoria de domínios magnéticos pode ocorrer a magnetização através de duas maneiras: a rotação dos momentos magnéticos no interior do domínio ou a movimentação das paredes de domínio magnético. Ambos podem ser reversíveis ou irreversíveis.

A rotação dos momentos magnéticos no interior do domínio se dá através da orientação dos momentos magnéticos atômicos na direção do campo aplicado necessitando a aplicação de campos mais elevados, pois a magnetização se deslocará da direção de fácil magnetização [Cullit 1972].

A movimentação das paredes de domínio se dá pelo crescimento dos domínios com orientação mais favorável ao campo aplicado [Jiles 1991]. A Figura 2.3 ilustra esquematicamente essas duas maneiras.

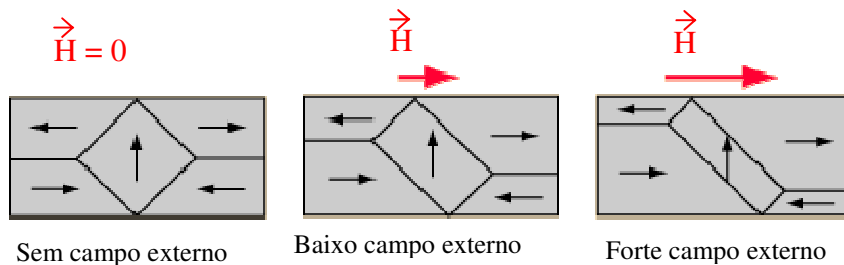


Figura 2.3 Movimentação das paredes de domínio com um campo externo aplicado. As flechas representam a magnetização no domínio. Fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/ferro.html>

Durante a magnetização de um material ferromagnético, inicialmente, sob baixos campos externos, o processo dominante é a movimentação de paredes de domínios e, na etapa final da magnetização, ocorre alinhamento desses domínios com o campo externo a partir da rotação dos momentos. A Figura 2.4 ilustra o processo de magnetização como um todo.

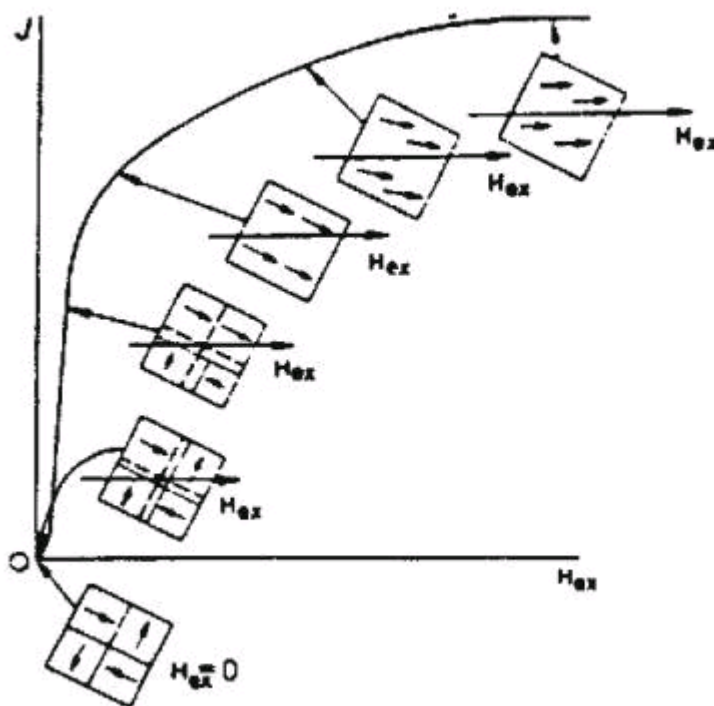


Figura 2.4 Etapas da magnetização mostrando a configuração dos domínios. Fonte: <http://pkukmweb.ukm.my/~rahim/magnetic%20lecture.htm>

2.3 Propriedades Magnéticas

As propriedades dos materiais magnéticos são divididas em duas classes: intrínsecas e extrínsecas. As propriedades intrínsecas são aquelas que independem da microestrutura e estão relacionadas à uma determinada fase. Entre elas estão algumas já abordadas nesse trabalho como: Magnetização de Saturação, Anisotropia Magnetocristalina e Temperatura de Curie.

As propriedades extrínsecas são aquelas que dependem da microestrutura. Esse capítulo irá tratar mais especificamente das propriedades extrínsecas.

2.3.1 O Laço de Histerese

A maneira mais comum de se caracterizar um material ferromagnético é a partir de sua curva de histerese. Ela consiste de um gráfico de indução magnética \vec{B} contra campo aplicado \vec{H} ou

de magnetização \vec{M} e campo aplicado \vec{H} . Uma curva de histerese típica está representada na Figura 2.5. Nesta figura é apresentado \vec{J} que é o valor de \vec{M} multiplicado pela permeabilidade magnética do vácuo. Este valor é utilizado ao invés de \vec{M} por possuir a mesma unidade que \vec{B} .

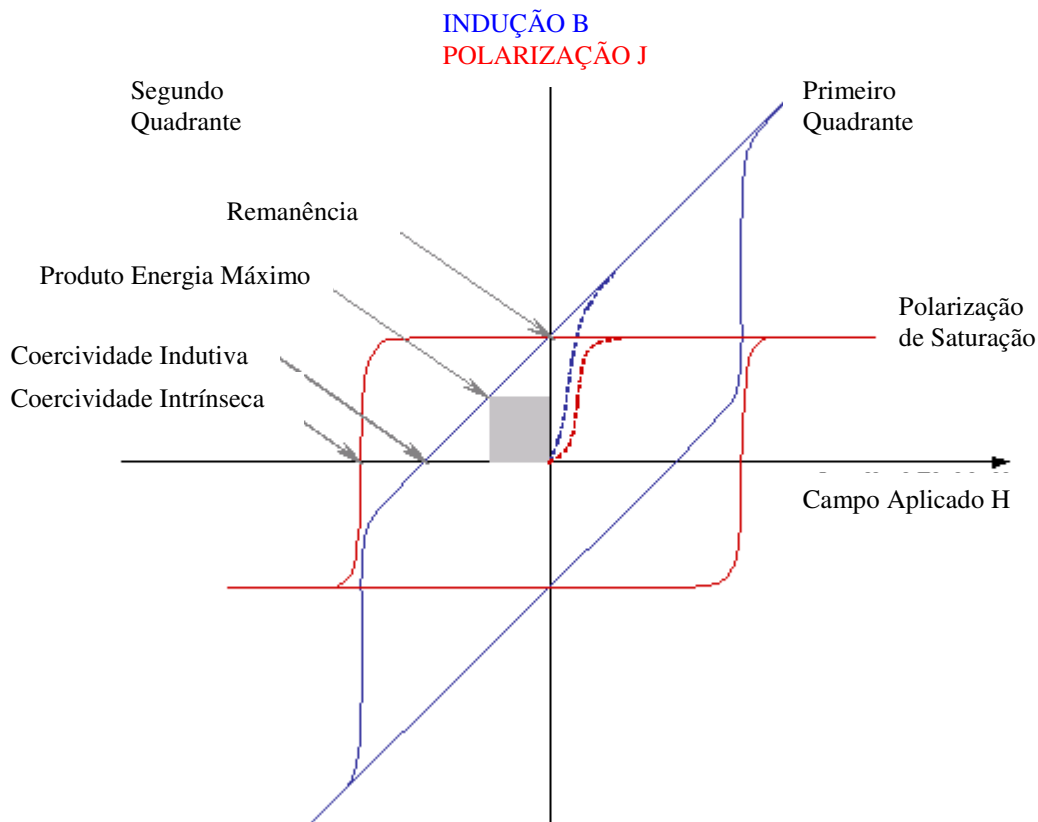


Figura 2.5 Curva de histerese mostrando a relação \vec{B} versus \vec{H} e \vec{J} versus \vec{H} . Fonte: http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/hysteresis.htm

E figura 2.5 apresenta algumas propriedades (figuras de mérito) que são muito utilizadas para caracterizar os materiais magnéticos, entre elas: coercividade, remanência e produto energia.

2.3.2 Remanência

A remanência B_r é o valor de indução magnética restante quando o campo aplicado é reduzido à zero após a saturação. Indução ou magnetização remanentes representam esses valores para quando a magnetização não chegou à saturação.

2.3.3 Coercividade

A coercividade H_c é o campo reverso necessário para que a indução magnética seja reduzida à zero após o material ter sido levado à magnetização de saturação.

Outra propriedade importante é a coercividade intrínseca jH_c que representa o valor de campo reverso necessário para levar a magnetização à zero. Neste trabalho optou-se por expressar campo aplicado em termos de $\mu_0 jH_c$, então a unidade para medidas de coercividade fica sendo Tesla.

2.3.4 Permeabilidade Diferencial

A permeabilidade diferencial é uma maneira de descrever o incremento de indução causado por um material quando se aplica um campo. Normalmente se utilizam os valores máximo e inicial. Permeabilidade e coercividade estão relacionadas, normalmente quanto maior a permeabilidade menor a coercividade.

2.3.5 Polarização de Saturação

A polarização magnética é o produto da magnetização \vec{M} com a permeabilidade do vácuo μ_0 . Ela é largamente utilizada no sistema internacional de unidades, pois tem a mesma unidade que a indução \vec{B} , Tesla. A polarização de saturação é similar à magnetização de saturação.

2.4 Tipos de Materiais Ferromagnéticos

Do ponto de vista magnético os materiais ferromagnéticos são divididos em duas grandes categorias, de acordo com suas propriedades e aplicações: materiais moles e duros. Os materiais magnéticos moles se caracterizam pela baixa coercividade e fácil magnetização. Os materiais magnéticos duros são aqueles de alta coercividade [Jiles 1991]. A figura 2.6 mostra duas curvas de histerese, uma para materiais magnéticos moles e outra para duros.

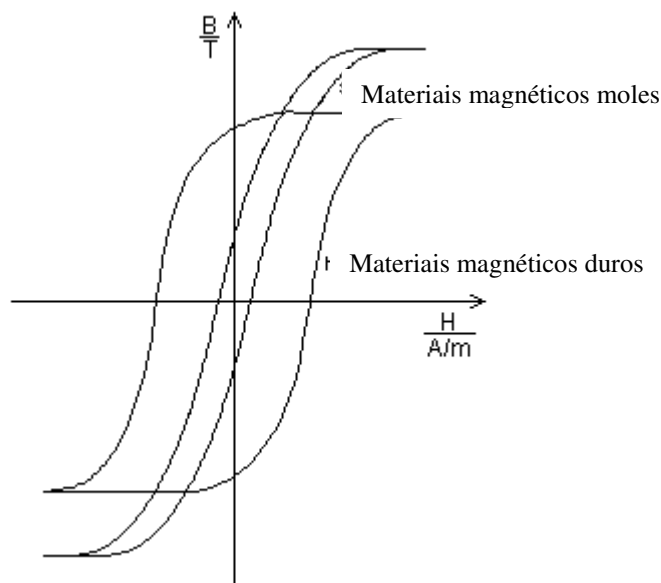


Figura 2.6 laço de histerese magnética para materiais ferromagnéticos moles e duros. Fonte: http://www9.dw-world.de/rtc/infotheque/electronic_components/inductors.html

Existe ainda uma classe intermediária que são os materiais para gravação, que devem possuir uma coercividade moderada.

2.4.1 Materiais Ferromagnéticos Duros

Materiais magnéticos duros são utilizados para construção de ímãs permanentes. Um ímã permanente é um elemento capaz de gerar um campo magnético continuamente. A energia necessária para manter esse campo foi armazenada anteriormente quando o ímã foi magnetizado.

Quando materiais ferromagnéticos duros são utilizados em dispositivos eles poderão estar sujeitos à campos desmagnetizantes externos, Além disso eles normalmente estarão submetidos ao seu próprio campo desmagnetizante. Portanto é necessário que os ímãs permanentes não se desmagnetizem facilmente.

A propriedade decisiva para que os materiais não se desmagnetizem é a coercividade. A teoria de Stoner-Wohlfarth [1948] descreve a desmagnetização em função da anisotropia, tanto de forma quanto magnetocristalina. Devido aos valores de anisotropia magnetocristalina serem muito maiores que os de anisotropia de forma, esta propriedade intrínseca, anisotropia magnetocristalina, tornou-se essencial na produção de ímãs permanentes [Jiles 1991].

Hoje está claro que o processo dominante na desmagnetização de ímãs permanentes não é a rotação dos momentos e sim a movimentação das paredes de domínio. No entanto, o modelamento matemático deste fenômeno não é simples.

Além da coercividade é necessário que os materiais para ímãs permanentes mantenham uma alta indução magnética, ou seja, uma alta remanência. A remanência é uma função da magnetização de saturação do material. Portanto, para esse propósito a magnetização de saturação do material deve ser grande [Jiles 1991].

Um outro parâmetro importante na caracterização de ímãs permanentes é o produto energia máximo, isto é, o maior produto possível entre $\vec{B} \cdot \vec{H}$ na curva de desmagnetização de um material. A curva de desmagnetização de um material para aplicação em ímãs permanentes é a melhor maneira de caracterizá-lo.

Historicamente já foram utilizados como ímãs permanentes os seguintes materiais: rochas naturais chamadas iodestones, aços carbono, aços ligados e ligas de ferro, cobalto, níquel e alumínio (conhecidas como Alnico), estes últimos já apresentando propriedades magnéticas melhores.

Hoje em dia o mercado é dominado pelos ímãs à base de ferrites hexagonais para aplicações de baixo custo e desempenho. E pelos ímãs de terras-raras normalmente à base de NdFeB quando é necessário alto desempenho e permite-se um maior custo. Entre os ímãs de terra-rara e metal de transição (TR-MT) se destacam também os ímãs de SmCo devido à maior temperatura de Curie e os ímãs de SmFeN, que estão ainda em suas primeiras aplicações no mercado.

2.4.2 Ímãs à base de terras-raras (TR) e metais de transição (MT)

A interação de troca, como mostrado anteriormente, é dada pela Equação 2.10. Se J_{ex} é positivo então o material é ferromagnético. Existem interações do tipo MT-MT, TR-TR. No entanto a principal interação magnética nestas ligas é a TR-MT. Essa interação ocorre de maneira indireta através dos elétrons 5d [Coey 1996].

Nos átomos terras raras existe um acoplamento intra atômico entre os elétrons 4f e 5d, sendo essa interação ferromagnética. Outra interação é aquela entre os elétrons 3d do metal de transição e 5d do terra rara. Esta interação é antiferromagnética quando a banda 5d está menos da metade cheia e a 3d está mais da metade preenchida. Nessas condições os momentos magnéticos de átomos terras raras e metais de transição acoplam paralelos para terras raras leves e antiparalelos para terras raras pesadas [Coey 1996].

A anisotropia dessas ligas depende não apenas da estrutura cristalina mas também da forma do orbital 4f nos átomos TR. Também existe uma contribuição dos átomos MT proveniente do momento magnético orbital. Apesar da magnitude dessa contribuição ser menor, ela tem uma relevância, pois a maioria das fases de importância possuem maior quantidade destes átomos. Essa contribuição também é importante pois é menos sensível à temperatura [Coey 1996].

2.5 Materiais Para Produção de Ímãs Permanentes

Compostos intermetálicos contendo Fe e/ou Co como constituintes principais e Pr, Nd e/ou Sm como constituinte minoritário são apropriados para produção de ímãs permanentes. Para tanto são necessários alguns requisitos:

- a. Temperatura de Curie acima de 500K
- b. Uma estrutura cristalina de baixa simetria
- c. Anisotropia magnetocristalina uniaxial
- d. Alta polarização de saturação

Entre os diversos compostos intermetálicos possíveis alguns se destacam. A tabela 2.2 mostra alguns destes compostos e suas propriedades intrínsecas. O campo de anisotropia magnetocristalina é o valor de campo aplicado para rotacionar os momentos magnéticos para direção de maior energia.

Tabela 2.2 alguns compostos intermetálicos de importância comercial e suas respectivas propriedades intrínsecas. Fonte: a) [Coey 1996] b) [Wendhausen 1995]

Composto	Campo de Anisotropia Magnetocristalina (T)^a	Magnetização de Saturação (T)^a	Temperatura de Curie (°C)^b
SmCo₅	35	1,14	720
Sm₂Co₁₇	6,5	1,25	827
Nd₂Fe₁₄B	7,5	1,60	312
Sm₂Fe₁₇N₃	20	1,54	476

2.5.1 Ligas Neodímio – Ferro - Boro

Ímãs de NdFeB podem ser produzidos por diversas rotas. A principal delas envolve a produção da liga por fusão, moagem, compactação e sinterização. Materiais produzidos por essa rota produzem ímãs com alta coercividade e remanência [Harris 1996]. A microestrutura característica desses materiais é a fase Nd₂Fe₁₄B permeada por uma fase paramagnética de ponto de fusão mais baixo que auxilia na sinterização e desacopla os grãos ferromagnéticos, inibindo a nucleação de domínios reversos.

Outro mercado importante de ímãs de NdFeB é o de ímãs compósitos. Existem três principais rotas de produção de pós policristalinos para tal finalidade. A principal é uma técnica de resfriamento rápido conhecida como *melt-spinning*, onde um jato de metal líquido é acelerado contra um cilindro de cobre girando à alta velocidade. O resultado é um material com estrutura muito refinada. Após moído o pó pode ser misturado com resina para produção de ímãs isotrópicos ou compactado à quente e moído novamente para produção de pós anisotrópicos [Harris 1996].

Outras duas alternativas são a produção através de síntese mecânica ou através de um processo chamado HDDR (hidrogenação, decomposição, desorção e recombinação). Sendo que esse último processo envolve a introdução de hidrogênio e decomposição em NdH_2 , Fe e Fe_2B . A posterior remoção do hidrogênio e recombinação da liga em alta temperatura forma uma estrutura refinada. A recombinação sob condições adequadas pode levar a produção de pós anisotrópicos [Harris 1996].

2.6 Os Ímãs à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Átomos de nitrogênio podem ser introduzidos no composto intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ através da sua exposição a uma atmosfera rica em nitrogênio [Coe 1991]. O nitrogênio causa mudanças dramáticas nas propriedades magnéticas da liga. A introdução de nitrogênio intersticial aumenta a temperatura de Curie em aproximadamente 400 K em relação ao $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e altera o comportamento anisotrópico, mudando de basal para uniaxial. A magnetização de saturação também aumenta substancialmente. Através da difração de nêutrons foi determinado que o nitrogênio ocupa os interstícios octaédricos 9E da estrutura tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [Isnard 1992, Itoh 1999].

De acordo com Harris [1996], a preparação de ímãs de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ pode ser dividida em algumas etapas, a saber:

- a) preparação da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$;
- b) produção do pó (se necessário);
- c) nitrogenação;
- d) pulverização do pó;
- e) mistura do pó com resina ou metal;
- f) alinhamento e compactação.

As rotas de processamento do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ estão limitadas pela metaestabilidade da liga, o que exclui tratamentos térmicos como sinterização após a introdução do nitrogênio. Para a produção de ímãs compósitos anisotrópicos é necessário pó monocristalino.

Pode ser visto, a partir do diagrama de fases Sm-Fe, que uma reação peritética no resfriamento do líquido com a composição $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ separa parte da liga em ferro livre e em

algumas fases ricas em samário, como SmFe_2 e SmFe_3 . Como o ferro livre tem um efeito negativo na coercividade da liga, é necessário, antes, da utilização da mesma um tratamento térmico de homogeneização, o qual demanda muitas horas. Este tratamento térmico é uma barreira econômica na produção da liga. Uma rota economicamente viável para produção de pós de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ é a redução calciotérmica objetivo de estudo deste trabalho.

Uma vantagem do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ é que a alta anisotropia magnetocristalina permite o aumento de coercividade através de praticamente qualquer método [Wendhausen 1995, Dempsey 1998, Yasuhara 2005]: refino de microestrutura, desacoplamento magnético dos grãos, moagem intensiva e presença de precipitados.

Atualmente os ímãs de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, produzidos por redução calciotérmica, estão ganhando lugar no mercado. No mercado japonês em 2004 já ocupavam 14% da utilização de ímãs compostos de terras raras [Bennecki 2004].

2.7 Redução Calciotérmica

Como dito na seção anterior a redução calciotérmica é uma alternativa economicamente viável para produção de ligas em substituição à fusão. Esse método foi desenvolvido inicialmente para as ligas de SmCo , posteriormente a técnica foi adaptada para NdFeB , no entanto esta liga ainda é comercialmente produzida por fusão [Ristow 1992]. Algumas ligas de Ti são também produzidas por redução calciotérmica [Okabe 2004].

O processo consiste da mistura dos materiais na forma de óxido juntamente com um agente redutor, o cálcio. É possível tanto a utilização de apenas um metal na forma de óxido (redução) quanto à utilização de vários metais na forma de óxido (co-redução). No caso da produção de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, a opção por utilizar apenas o samário na forma de óxido, e o ferro na forma metálica é mais comum. Após à redução do samário pelo cálcio ocorre um processo difusivo entre ferro e samário e o samário difunde preferencialmente para dentro do ferro.

Os primeiros a produzirem $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ por redução calciotérmica foram pesquisadores da empresa Goldschmidt. No entanto nada foi publicado sobre o processo de redução calciotérmica, apenas sobre a introdução do nitrogênio no material produzido [Kobayashi

1994]. Alguns anos depois Verma et al [1996] fazem essa constatação e publicam um trabalho sobre alguns parâmetros do processo de redução calciotérmica .

As etapas do processo de redução calciotérmica são:

- 1) Dosagem e mistura das matérias primas;
- 2) Colocação do material no forno;
- 3) Aquecimento para ativar a redução calciotérmica e difusão;
- 4) Quebra, pois o produto da redução sai pré-sinterizado;
- 5) Lavagem para retirar o óxido de cálcio e o óxido de samário que não reagiu; e,
- 6) Secagem.

Hoje, existem duas correntes de produção de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ por redução calciotérmica, a da empresa Hitachi (onde se produz $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ com coercividade aumentada através de moagem intensa) e da empresa Sumitomo (na qual se produz $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x\text{N}_y$ com $y > 3$). Esta composição permite o aumento de coercividade através da precipitação de uma fase amorfa rica em manganês. O produto é caracterizado por um tamanho de partícula maior [Yasuhara 2005].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito o procedimento de preparação e análise dos materiais produzidos neste trabalho.

3.1 Preparação da liga

A preparação da liga segue algumas etapas, a saber:

- 1) Preparação da Mistura;
- 2) Redução Calciotérmica;
- 3) Lavagem da Liga;
- 4) Modificação Intersticial;
- 5) Moagem.

3.1.1 Preparação da Mistura

As matérias primas para a redução calciotérmica são: pó de ferro, óxido de samário e cálcio.

Foram utilizados três diferentes tipos de pó de ferro produzidos por diferentes técnicas: carbonila, redução (ferro esponja) e atomização à água. Os tamanhos de partícula estão mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Tamanho de partícula dos materiais utilizados. D90 indica que 90% das partículas são menores que este valor.

	Tamanho de Partícula (d90)
Ferro Esponja	64 μm
Ferro Atomizado	45 μm
Ferro Carbonila	10 μm
Cálcio	1190 μm
Óxido de Samário	3 μm

Quando em contato com o ar, o Sm_2O_3 absorve umidade e CO_2 formando um composto $\text{Sm}_2(\text{OH})_{2(3-x)}(\text{CO}_3)_x$ [Bernal 1985]. Foi necessário então um tratamento de calcinação realizado a uma temperatura de 600°C por 12 horas [Taylor 2004].

Devido à falta de condições corretas de armazenamento o cálcio metálico sofreu oxidação, fazendo com que sua quantidade tivesse que ser aumentada a cada ciclo de preparação das amostras.

O cálculo da quantidade de matéria prima a ser utilizada no ciclo foi feito com base na estequiometria do composto. Foram utilizados excessos de Sm_2O_3 e de cálcio. Inicialmente foi utilizado 30% de excesso de óxido de samário, Esta quantidade foi trocada após a investigação sobre o efeito do excesso de óxido de samário no material. O excesso de cálcio utilizado foi inicialmente 60%. No entanto com o passar do tempo (dois anos entre o primeiro e o último experimento realizados neste estudo) ele sofreu um processo de oxidação que fez com que seu excesso tivesse que ser aumentado. Nos últimos ciclos o excesso utilizado era de 200%.

Os materiais foram pesados e misturados em um misturador tipo Y fixado em uma furadeira manual, ver Figura 3.1. O óxido de samário e o ferro foram misturados por 20 min. Então o

cálcio foi adicionado e misturado por mais 10 min. Isso foi feito com o intuito de expor o cálcio por um mínimo de tempo à atmosfera oxidante.

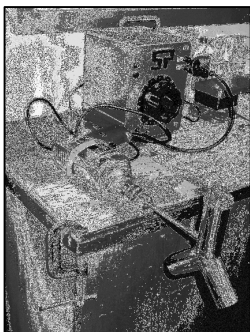
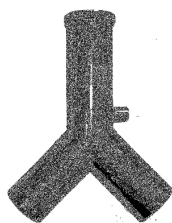


Figura 3.1 Misturador.



A mistura foi então colocada em um cadinho de aço inoxidável 304 fechado com um furo na tampa. Uma foto do cadinho está mostrada na Figura 3.2.

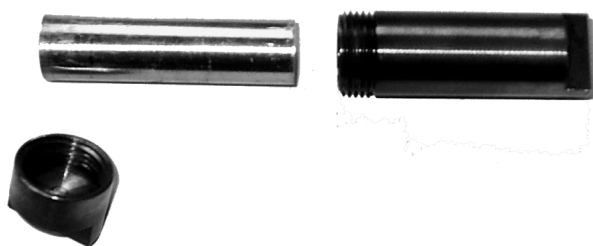


Figura 3.2 Cadinho utilizado na redução calciotérmica.

3.1.2 Redução Calciotérmica

O cadinho foi então colocado em um forno tubular. A pressão do forno foi reduzida com uma bomba de vácuo mecânica até $\sim 10^{-2}$ torr e o forno aquecido até 250°C. Isso foi feito com o intuito de se evaporar a umidade adsorvida na superfície do cadinho e das partículas das matérias primas. Foi então colocado argônio na retorta e era mantida uma pressão levemente maior que a atmosférica. A temperatura foi então elevada até a temperatura desejada e mantida durante um intervalo de tempo definido. O resfriamento ocorria rapidamente, retirando a retorta do forno.

3.1.3 Lavagem da liga

O produto da redução calciotérmica foi um tarugo pré-sinterizado de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ misturado com CaO e Sm_2O_3 . Para acelerar o processo de lavagem o material foi quebrado mecanicamente e peneirado em uma peneira de abertura de $145\ \mu\text{m}$.

O material foi então colocado em água destilada num ultra som. Ele permanecia no ultra som por 15 min. Com o auxílio de um ímã permanente, a água foi retirada, sem retirar o material ferromagnético. Este processo foi repetido mais quatro vezes.

Nos casos em que foi utilizado ácido acético foi preparada uma solução de 2% em volume de ácido acético em etanol. O material foi colocado na solução de ácido acético e ficava no ultra-som por 5 min. A solução foi retirada com o auxílio de um ímã para “segurar” o material ferromagnético. O procedimento era repetido mais de uma vez. Por fim foi adicionada água destilada para diluir o restante de ácido presente.

Para secar o material adicionou-se acetona e o mesmo foi colocado em um dessecador onde a pressão interna foi diminuída com o auxílio de uma bomba mecânica.

3.1.4 Modificação Intersticial com Nitrogênio

Para a nitrogação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido usando ferro carbonila foram utilizadas duas maneiras diferentes: A primeira ocorria após a lavagem da liga, o material foi colocado em um recipiente de quartzo que foi introduzido no forno tubular. A atmosfera foi substituída por gás nitrogênio e a temperatura elevada para 450°C e permaneceu por 16 h.

A segunda foi a nitrogação logo após a redução calciotérmica, no mesmo ciclo. A temperatura do forno foi reduzida para 400°C , a atmosfera foi substituída por nitrogênio e a temperatura do forno então elevada para 450°C .

Para a nitrogação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido com os outros pós de ferro foi utilizada apenas a produção em ciclo único. O tempo de nitrogação foi 24 horas.

3.1.5 Moagem

Para realizar a moagem das ligas produzidas foi utilizado um moinho vibratório, fabricado no laboratório, já utilizado em outros trabalhos anteriores [Queiroz 2002, Felisberto 2006]. O material foi colocado em um recipiente de aço inoxidável juntamente com tolueno e esferas de rolamento. O tempo de moagem variou de 1 a 7 horas.

3.2 Produção do Material de Referência

A fim de se utilizar um parâmetro de comparação foi produzida uma liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ pelo processo de fusão. A liga mãe foi uma liga produzida por fusão por indução. A composição química da liga foi $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ estequiométrico.

O material foi então homogeneizado em um tubo de aço inoxidável selado sob uma atmosfera de argônio. A temperatura de homogeneização foi 1000°C e o material permaneceu durante 84 horas nesta temperatura.

Foi feito então um processo de decrepitação por hidrogênio (HD) à 100°C por 1 hora. O material foi moído até passar por uma peneira de abertura $25\ \mu\text{m}$. O material que não passou pela peneira foi descartado.

A introdução do nitrogênio intersticial foi feita colocando-se o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em um recipiente de quartzo em uma atmosfera de nitrogênio por um tempo de 16 horas.

3.3 Análises

3.3.1 Teor de Oxigênio

O teor de oxigênio foi medido utilizando o método de fusão com gás inerte. Esse teor foi utilizado para se avaliar o processo de lavagem da liga.

3.3.2 Difração de Raios X

Juntamente com a magnetometria de amostra vibrante e a microscopia eletrônica de varredura, a difração de raios x foi de extrema importância para este trabalho. Os padrões de difração de raios x foram utilizados para se avaliar a efetividade do processo como um todo, desde a caracterização das fases presentes em cada etapa do processamento, até a introdução do nitrogênio.

As análises de difração de raios x foram realizadas com as amostras na forma de pó. O material foi acondicionado sobre uma fita adesiva. Foi utilizada a radiação $K\alpha$ do cobre. Não foi utilizado monocromador.

3.3.3 Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante foi utilizada para determinar as principais figuras de mérito dos materiais produzidos. As amostras foram preparadas misturando o pó com resina epóxi. A mistura foi colocada em uma matriz em forma de esfera ($\Phi = 4,8 \pm 0,05\text{mm}$). O formato em esfera é importante para a correção do campo desmagnetizante. A matriz foi então levada para um eletro ímã por 1 hora a um campo de 1 Tesla, para alinhar as partículas. As principais figuras de mérito analisadas foram:

- Coercividade Intrínseca – $\mu_0 J_c$
- Remanência – B_r
- Polarização a 1,5T na direção fácil (direção em que foi aplicado o campo para a orientação das partículas) – J_{00}
- Polarização a 1,5T na direção difícil (direção perpendicular àquela em que ocorreu a orientação das partículas) – J_{90}
- Diferença na polarização fácil e difícil (tomada como uma medida do grau de textura do material) – ΔJ
- Produto Energia Máximo – BH_{max}

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para visualizar tanto a morfologia e tamanho das partículas como para avaliar microestruturalmente os materiais produzidos. Foram utilizados os modos de elétrons secundários (SE) para avaliar relevos topográficos e elétrons retro-espalhados (BSE) para avaliar relevos de composição química.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação dos Parâmetros Tempo e Temperatura

O tempo e a temperatura de processamento para a redução calcio-térmica do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ utilizando o pó de ferro carbonila foram determinados por Taylor [2004]. Ele utilizou principalmente a difração de raios x para avaliar os resultados. A Figura 4.1 mostra os resultados da relação entre os principais picos do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e do Fe variando tempo e temperatura. Os parâmetros considerados ótimos foram o tempo de 3 horas e a temperatura de 1000°C . Neste trabalho foram utilizadas as mesmas condições quando foi utilizado este pó. Para diminuir a formação de ferro livre utilizando estes parâmetros Taylor [2004] aumentou o excesso de óxido de samário para 30% e de cálcio para 60% isto não interferiu na estequiometria da liga.

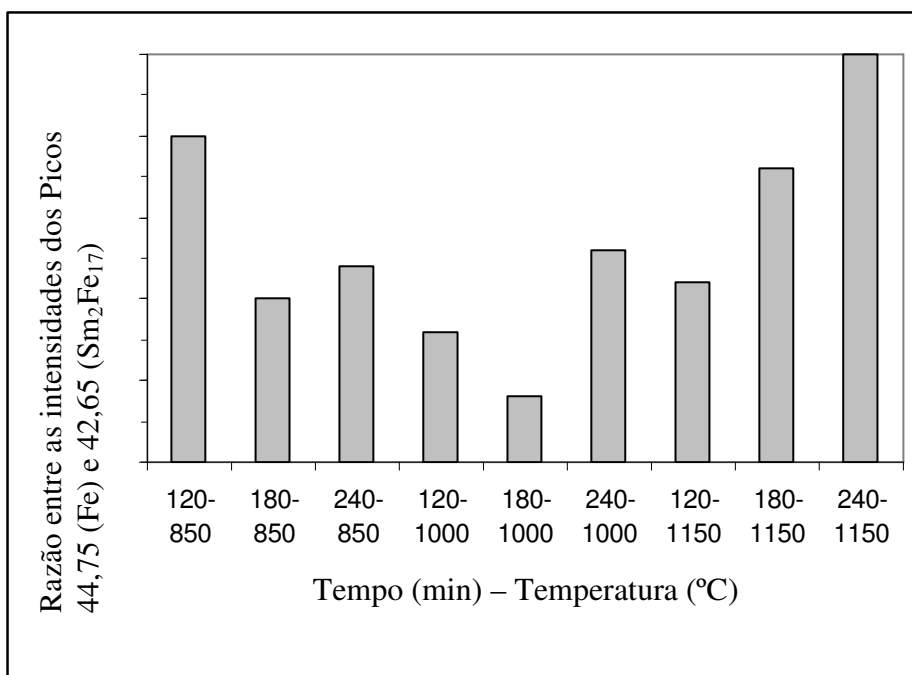


Figura 4.1 Relação entre as intensidades dos principais picos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e Fe em função dos parâmetros Tempo (min) e Temperatura ($^\circ\text{C}$). Fonte: [Taylor 2004]

4.2 O Processo de Lavagem Seguido da Introdução do Nitrogênio

O material produzido por redução calciotérmica e lavado apenas em água destilada não mais apresenta resíduos de óxido de cálcio e samário quando analisado por difração de raios x, como pode ser observado na Figura 4.2. No entanto, a introdução de nitrogênio no mesmo, como apontado por Taylor [2004], leva à formação de ferro livre. Como a difração de raios x não pode garantir a total ausência dos óxidos de cálcio e samário, optou-se pela medição do teor de oxigênio, que foi de aproximadamente 40.000 ppm.

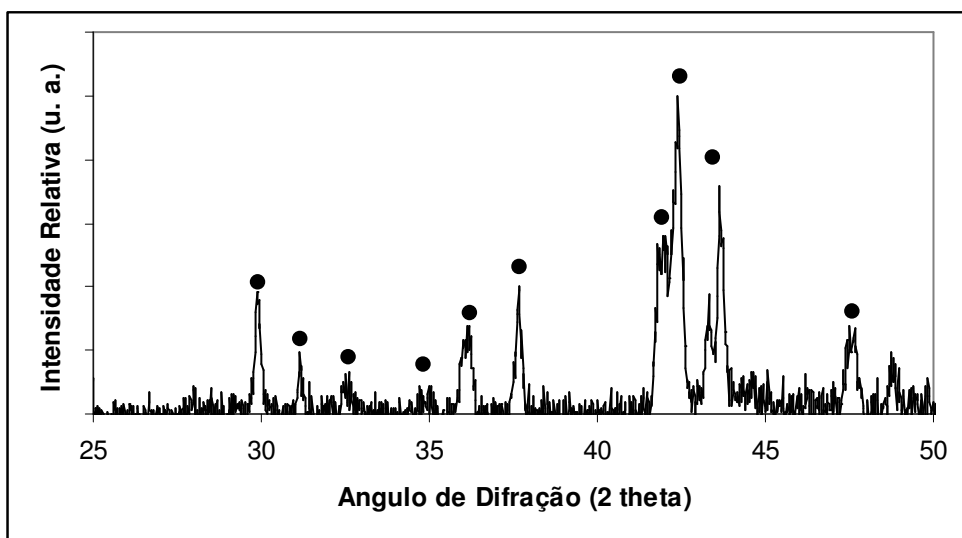


Figura 4.2 Espectro de difração de raios x de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calciotérmica e lavado apenas em água. Circulos apresentam os picos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Após a lavagem a liga passou por uma etapa de nitrogação de 12h à 450°C. O gráfico da figura 4.3 mostra o espectro de difração de raios x do resultado desta etapa.

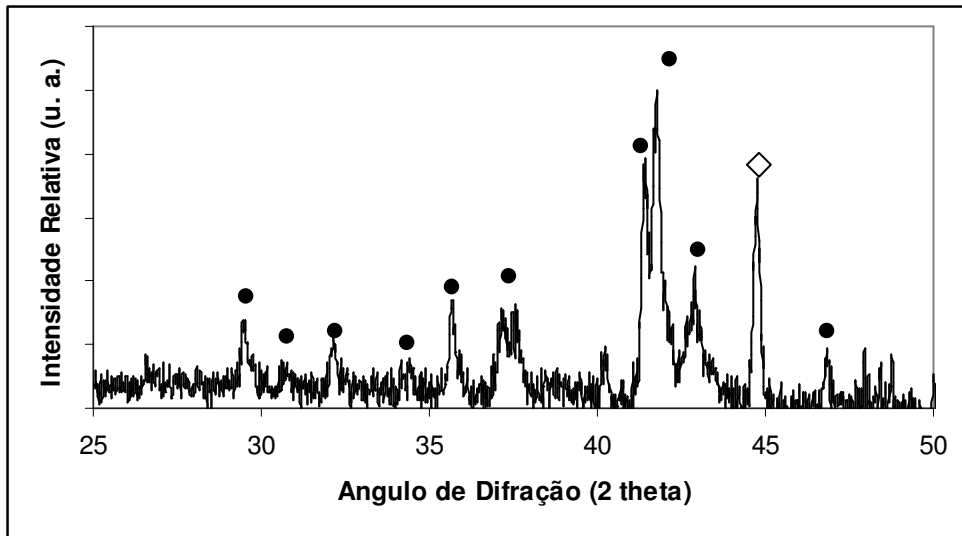


Figura 4.3 Espectro de difração de raios x de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica e lavado apenas em água. Após tratamento térmico com nitrogênio à 450°C por 16 horas. Círculos apresentam os picos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, losango de Fe.

Nota-se claramente a presença de ferro livre (pico a 44,7° $d=2,026\text{Å}$), que não existia após a lavagem.

Foi acrescentada então uma etapa de lixiviação com ácido acético visando reduzir o teor de oxigênio. O teor de oxigênio medido após essa etapa foi de aproximadamente 9.000 ppm. O gráfico da Figura 4.4 mostra o resultado da introdução do nitrogênio no material lavado com água destilada e seguido de uma segunda lavagem com ácido acético.

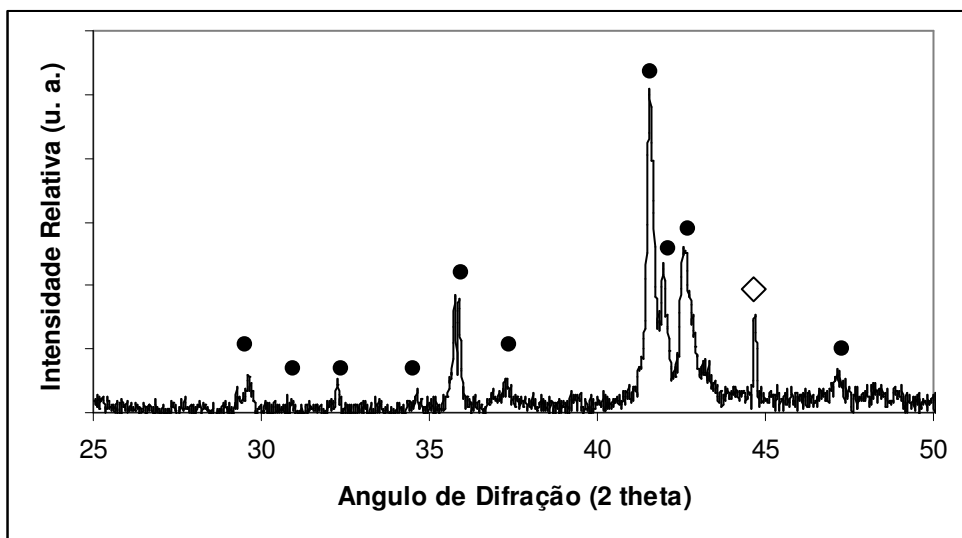


Figura 4.4 Espectro de difração de raios x de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica e lavado em água destilada e ácido acético. Após tratamento térmico com nitrogênio à 450°C por 16h. Círculos apresentam os picos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, losango de Fe.

4.2.1 O Efeito do Excesso de Sm_2O_3

O óxido de cálcio possui solubilidade em água e em ácido acético, enquanto, o óxido de samário não possui grande solubilidade em nenhum dos dois.

O óxido de samário quando em contato com a água forma hidróxido de samário, o qual a uma temperatura superior à 400°C libera H_2O e pode contaminar o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ formando óxido de samário, hidreto de samário e ferro livre. Fez-se então uma tentativa de se reduzir o excesso de Sm_2O_3 . Para um excesso de 5%, a reação não foi completa e houve ainda presença ferro livre após a redução calciotérmica (ver Figura 4.5). Para um excesso de 10% a reação ocorreu entegralmente e o teor de oxigênio medido foi de aproximadamente 6.000 ppm.

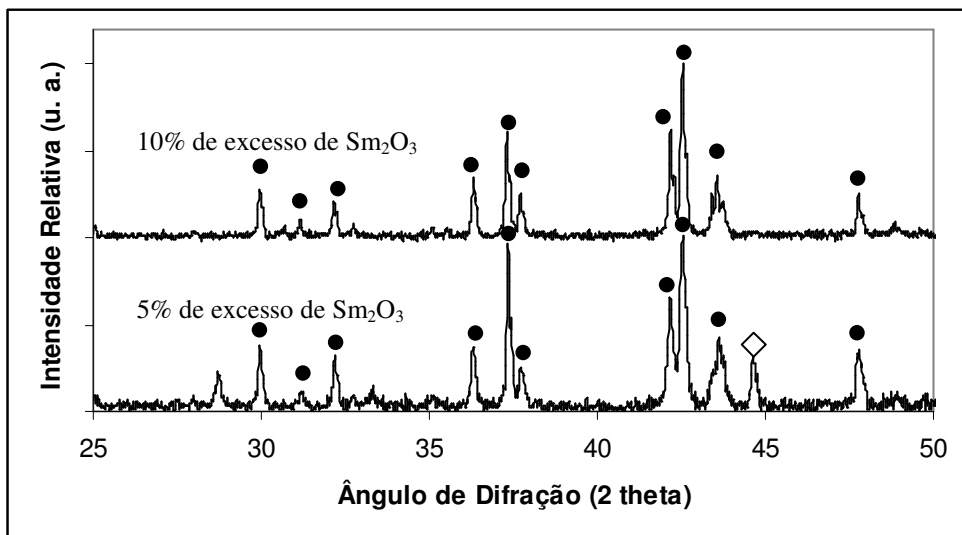


Figura 4.5 Espectro de difração de raios x de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calciotérmica utilizando 5 e 10% de excesso de óxido de samário. Circulos apresentam os picos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, losango de Fe.

A Figura 4.6 mostra o resultado da difração de raios x deste material após a introdução do nitrogênio. Nota-se ainda uma pequena formação de ferro livre, no entanto comparativamente ao material produzido com 30% de excesso de óxido de samário essa quantidade foi bem menor.

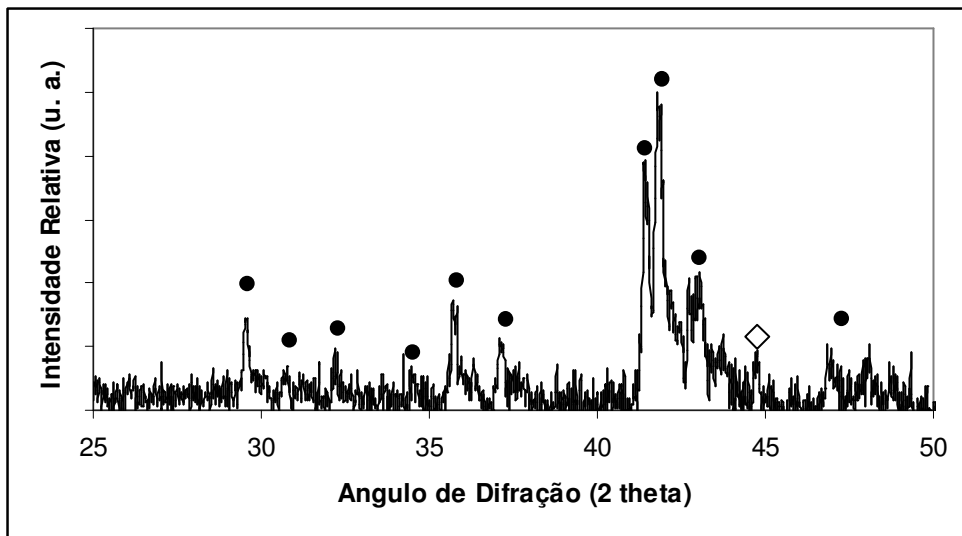


Figura 4.6 Espectro de difração de raios x de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando 10% de excesso de óxido de samário e lavado em água destilada e ácido acético no qual foi realizado um tratamento térmico de modificação intersticial à 450°C por 16 horas. Circulos apresentam os picos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, losango de Fe.

4.3 A Introdução do Nitrogênio em Ciclo Único

Mesmo com as alterações de processo como lavagem da liga com ácido acético e diminuição do excesso de óxido de samário, ainda ocorreu formação de ferro livre durante a etapa de nitrogenação. Entre as possíveis causas podem estar: presença de produtos da reação não eliminados e umidade adsorvida na superfície das partículas.

Para evitar a presença desses contaminantes optou-se então por se adicionar o nitrogênio logo após a redução calciotérmica, em um mesmo ciclo. O resultado de difração de raios x está mostrado na Figura 4.7.

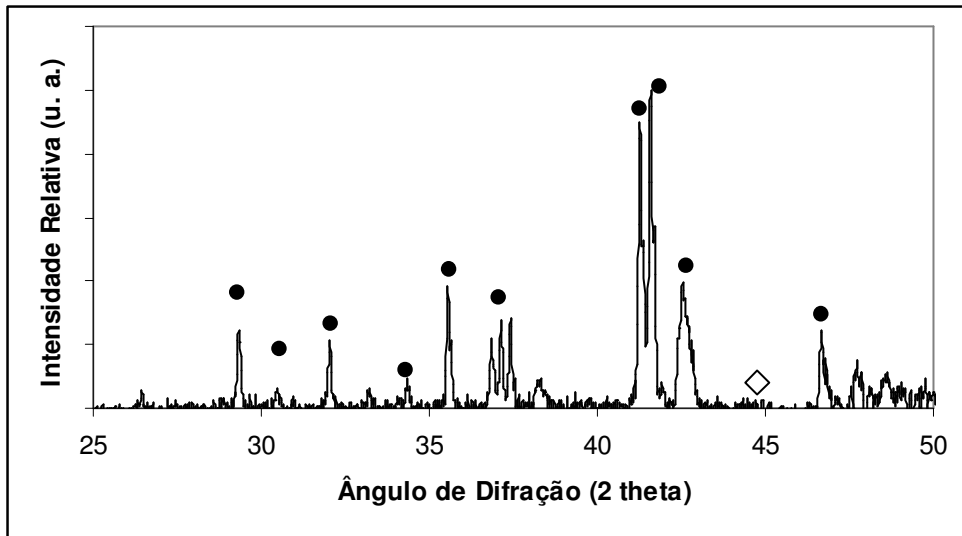


Figura 4.7 Espectro de difração de raios x de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica e tratado em uma atmosfera de nitrogênio a 450 °C por 16 horas em ciclo único. Circulos apresentam os picos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, losango de Fe.

Utilizando este ciclo eliminou-se a formação de ferro livre. Como a introdução do nitrogênio intersticial é última etapa que é realizada em altas temperaturas os resíduos acrescentados ao material após a lavagem não mais prejudicarão o desempenho do material.

4.4 Avaliação de Textura

As propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido em ciclo único estão mostradas na Figura 4.8. Pode-se observar uma grande diferença entre as propriedades polarização de saturação e remanência deste material e do material produzido por fusão, Figura 4.9.

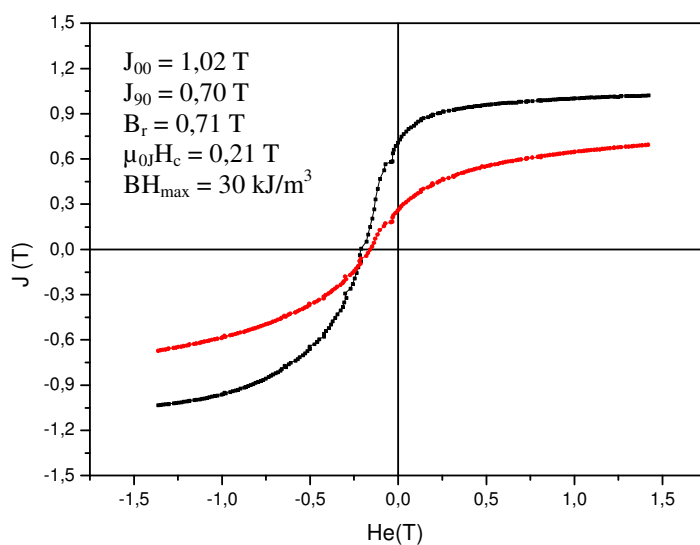


Figura 4.8 Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando pó de Fe carbonila e modificado intersticialmente por nitrogênio à 450°C por 16 horas.

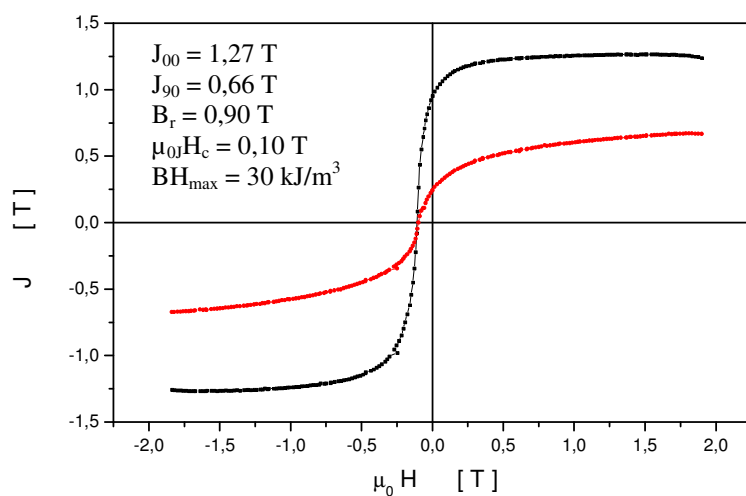


Figura 4.9 Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por fusão e modificado intersticialmente por nitrogênio à 450°C por 16 horas.

O valor que melhor descreve essa situação é a diferença entre o valor de polarização à 1,5 T na direção fácil e na direção difícil. Se esse valor for zero significa que não existe diferença nas propriedades em função da direção, ou seja, não há textura e o material não está alinhado. Quanto maior esse valor maior é o grau de alinhamento cristalográfico das partículas.

Nota-se no material produzido por redução calciotérmica que tal alinhamento é fraco comparado ao material produzido por fusão. Esse fato pode ser explicado de duas maneiras: na primeira o material seria composto por partículas monocristalinas que, durante a reação de redução calciotérmica se pré-sinterizaram formando aglomerados. Estes aglomerados, por serem compostos por partículas pequenas são difíceis de destruir. A Figura 4.10 mostra esquematicamente essa hipótese.

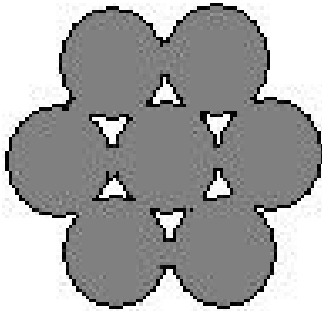


Figura 4.10 Partículas monocristalinas aglomeradas.

A segunda hipótese é que as partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzidas após a redução não sejam monocristalinas e sim policristalinas e, neste caso, existe a necessidade de uma moagem mais intensa que não destrua apenas os aglomerados e sim toda a partícula.

4.4.1 Presença dos Aglomerados

A Figura 4.11 mostra o produto da redução calciotérmica após a lavagem. Pode-se observar que é formado por grandes aglomerados compostos por várias partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Para destruir esses aglomerados o material foi moído em um moinho vibratório. A imagem do material após 1 hora de moagem está na Figura 4.12.

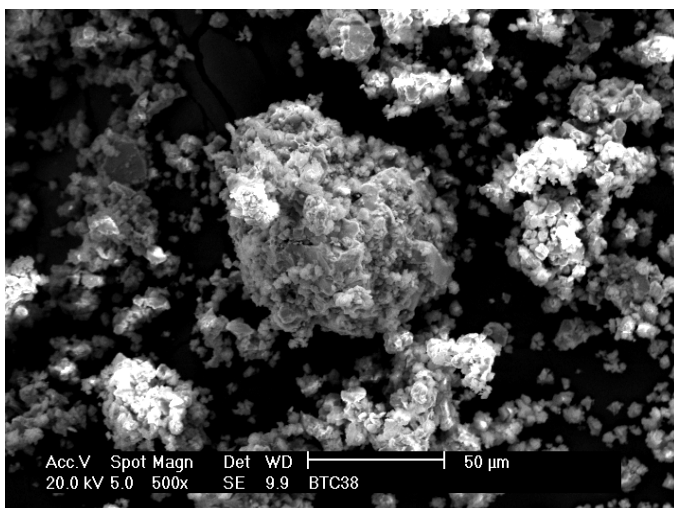


Figura 4.11 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calcio térmica. Aglomerados.

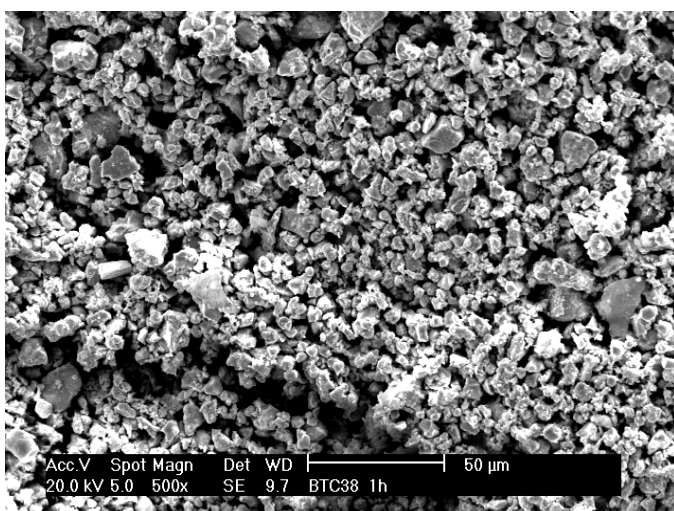


Figura 4.12 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calcio térmica e moído por 1 h. Observa-se a ausência de aglomerados.

Nota-se que 1 hora de moagem foi suficiente para que já não apareçam aglomerados. As propriedades magnéticas desses materiais após variações na moagem estão mostradas na Tabela 4.1. O fato de não ocorrer aumento do grau de textura desses materiais é um indício de que o material é composto por partículas policristalinas.

Tabela 4.1 - Propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica antes e após moagem.

*moído em um moinho planetário de alta energia

Moagem	J_{00} (T)	J_{90} (T)	B_r (T)	$\mu_0 \cdot JH_c$ (T)	BH_{\max} (kJ/m^3)
Sem moagem	0,89	0,75	0,49	0,15	16,8
1h	1,02	0,72	0,69	0,18	29,0
2h	1,02	0,70	0,71	0,21	30,0
6h	1,05	0,69	0,75	0,28	32,6
30 min*	1,08	0,66	0,73	0,35	34,8

A preparação metalográfica dessas amostras foi bastante difícil visto que as partículas são relativamente pequenas, menores que $10 \mu\text{m}$. No entanto foi possível através de microscopia eletrônica de varredura produzir micrografias desse material as quais acabaram com a dúvida. A Figura 4.13 mostra contornos de grão numa partícula de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzida por redução calciotérmica.

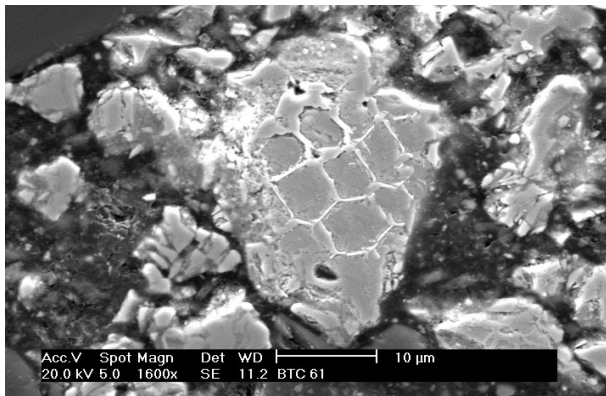


Figura 4.13 Imagem de MEV mostrando contornos de grão no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica utilizando o pó de Fe carbonila.

A partir destas micrografias foram propostas três possibilidades de se aumentar a textura destes materiais:

- 1) Aumentar o tempo de processamento para tentar causar um aumento do tamanho de grão;
- 2) Utilizar outro tipo de pó de ferro com microestrutura mais grosseira na preparação da liga mãe; e,

- 3) Utilizar uma “moagem química” a partir da fragilização dos contornos de grão com a introdução de hidrogênio.

4.5 Aumento no Tempo de Processamento

O ensaio consistiu em se aplicar um patamar de temperatura após a etapa de redução calciotérmica no qual é esperado que ocorra um crescimento do tamanho de grão das partículas. Isto poderia facilitar a produção de partículas monocristalinas durante a moagem. A Figura 4.14 mostra o perfil térmico utilizado.

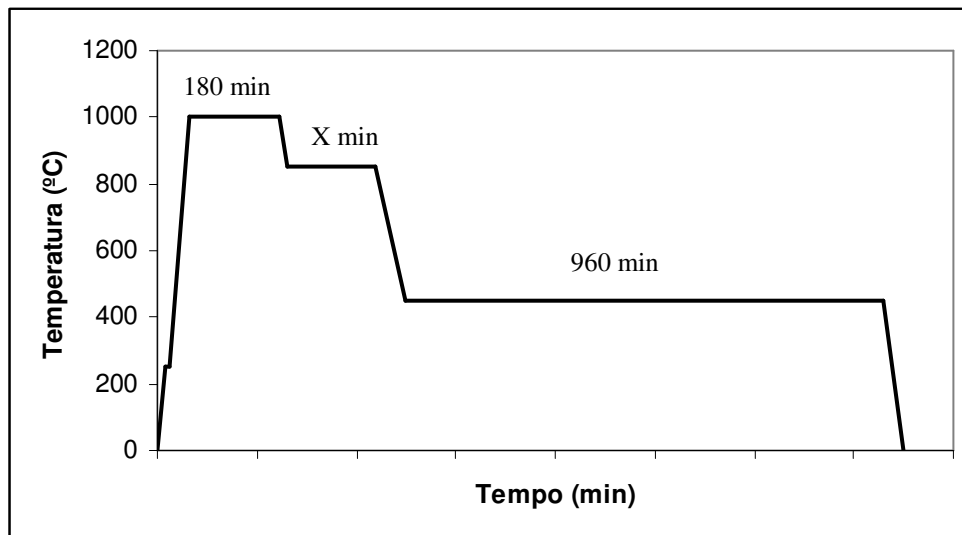


Figura 4.14 Perfil térmico de ciclo único com patamar para crescimento de grão. (X= 0, 150, 300 e 450 min)

A Figura 4.15 mostra as propriedades magnéticas dos materiais produzidos utilizando-se esses patamares. Nota-se que não houve aumento no grau de textura mesmo com o maior tempo de patamar utilizado.

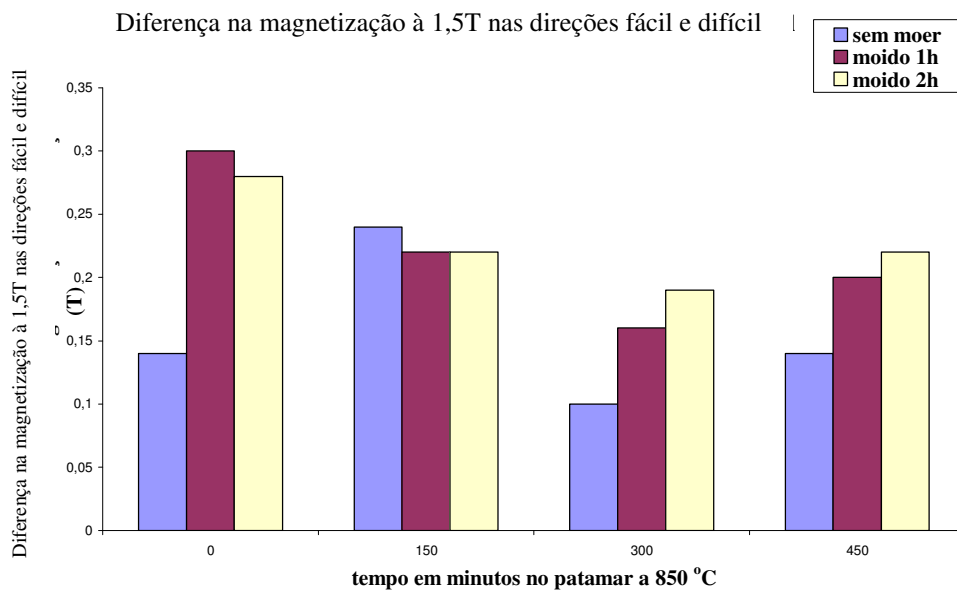


Figura 4.15 Diferença na polarização à 1,5T na direção fácil e difícil do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calcio térmica com patamar para crescimento de grão.

4.6 Alteração do Pó de Ferro

O pó de ferro utilizado nos outros ensaios era produzido a partir do método carbonila, que produz pós esféricos de reduzido tamanho de partícula e microestrutura refinada. Optou-se por utilizar pós de ferro produzidos por outras duas técnicas: redução (ferro esponja) e atomização a água. Esses pós foram escolhidos devido à sua grande utilização na metalurgia do pó.

4.6.1 Ferro Esponja

Para determinação do tempo e temperatura de processamento para produção do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ com o pó de ferro esponja foi feita uma nova bateria de ensaios, dessa vez utilizando o MEV como principal ferramenta para avaliar a formação do composto intermetálico. Os resultados estão mostrados nas Figuras 4.16 a 4.21.

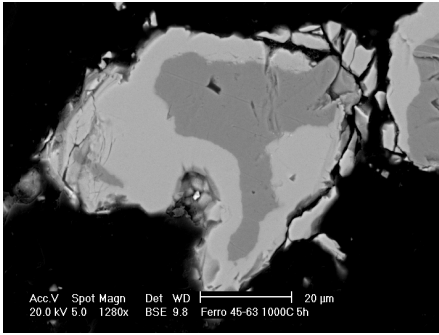


Figura 4.16 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 5 h temperatura 1000°C.

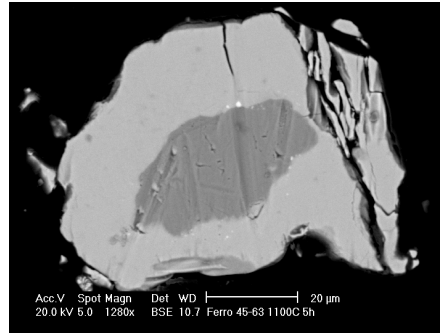


Figura 4.19 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 5 h temperatura 1100°C.

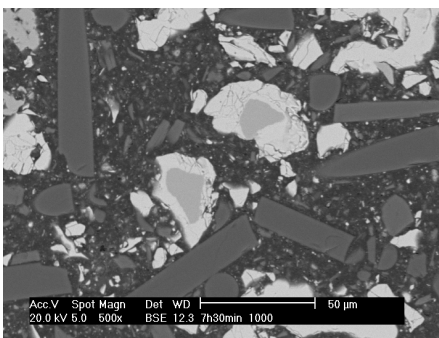


Figura 4.17 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 7,5 h temperatura 1000°C

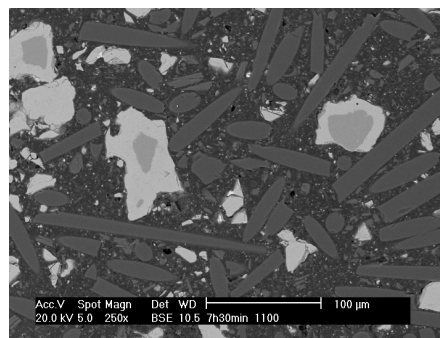


Figura 4.20 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 7,5 h temperatura 1100°C.

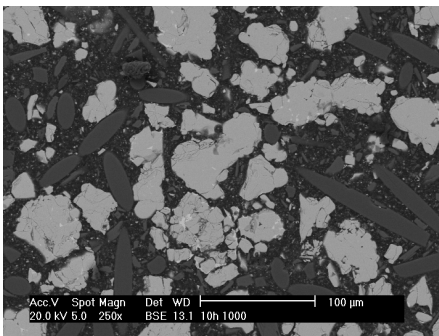


Figura 4.18 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 10 h temperatura 1000°C.

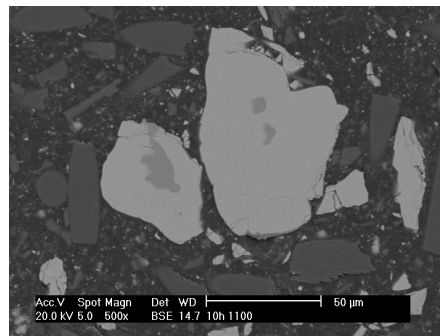


Figura 4.21 Pó de Fe esponja, tempo de processamento 10h temperatura 1100°C.

Nota-se a evolução da camada de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (região mais clara) nas partículas em função do aumento do tempo de processamento, onde no tempo de 10 horas ocorre a total formação do composto intermetálico nas partículas de ferro. Ao contrário do que se imagina o aumento da temperatura não causou uma melhora no processamento. Isso pode ter acontecido devido à alta pressão de vapor do samário. Para estabilizar a pressão muito samário tem que evaporar o que diminui a disponibilidade de samário na superfície das partículas de ferro.

Nota-se que não existe uma transição suave de composição, o composto intermetálico se forma e vai crescendo ao longo da partícula em função do tempo e existe uma interface entre ferro e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Esse tipo de difusão pode ser comparado ao do crescimento da camada de óxido em um metal.

A introdução do nitrogênio se deu em um ciclo único. O resultado de difração de raios x, apresentado na Figura 4.22, mostra a formação do intersticial através do deslocamento do pico principal do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Nota-se neste difratograma um pico assimétrico e a presença de ferro livre, denotada no pico à 44.7° ($d=2,026\text{Å}$). O pico assimétrico pode ser atribuído ao fato da concentração de nitrogênio não ser uniforme no material, e a formação de ferro pode estar associada à decomposição do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ durante a nitrogação. Este material possui um grande tamanho de partícula. Katter et al [1992] mostrou que a nitrogação de partículas grandes através do método tradicional encontra barreiras devido ao fato da estabilidade da liga ser menor quando a concentração de nitrogênio é baixa.

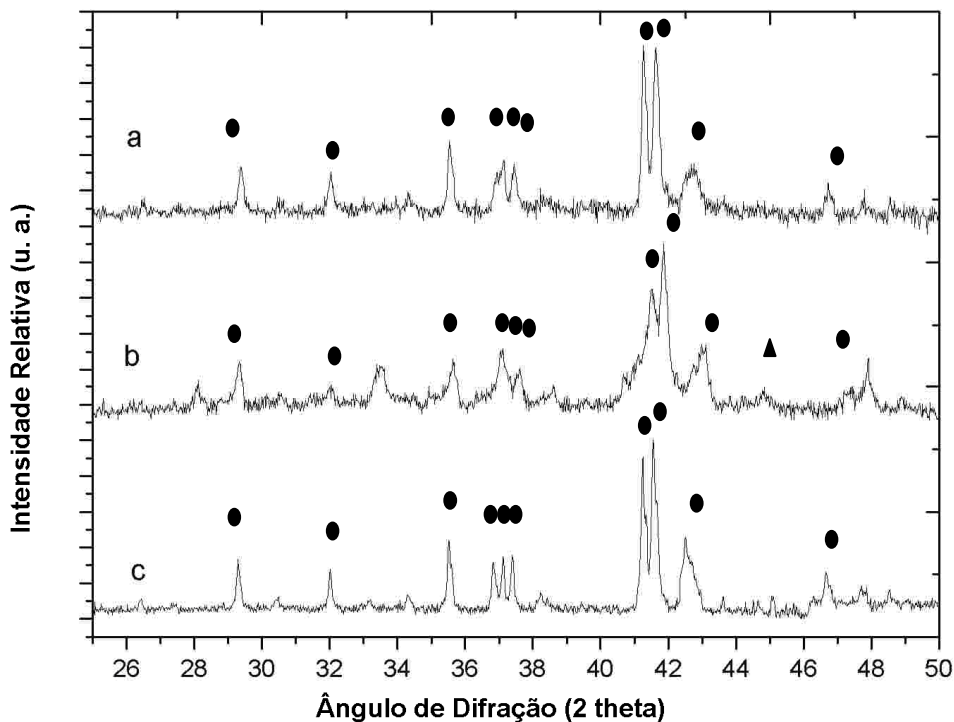


Figura 4.22 Difração de raios X de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calcio térmica utilizando: pó de a) Fe carbonila, b) Fe esponja e c) Fe atomizado à água. Circulos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, Triângulo Fe.

A Figura 4.23 mostra a micrografia do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calcio-térmica utilizando pó de ferro esponja. Pode-se notar nela que as partículas do material também são policristalinas, no entanto o tamanho de grão é maior que no ferro carbonila.

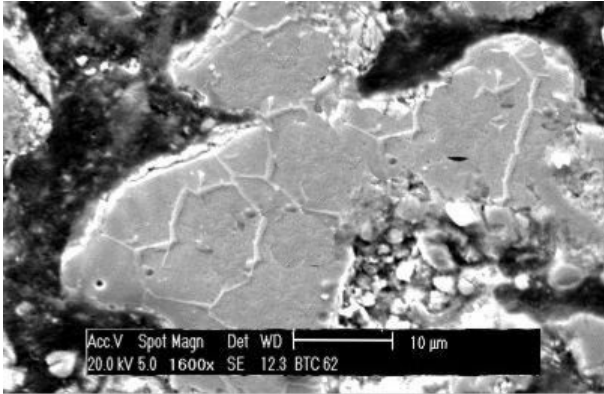


Figura 4.23 - Imagem de MEV mostrando a microestrutura do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido utilizando o Fe esponja.

A Figura 4.24 mostra a curva de desmagnetização desse material. Desta vez o resultado da diferença na polarização foi expressivo, comparável ao material produzido por fusão. Esse resultado ocorreu mesmo com os problemas de nitrogação.

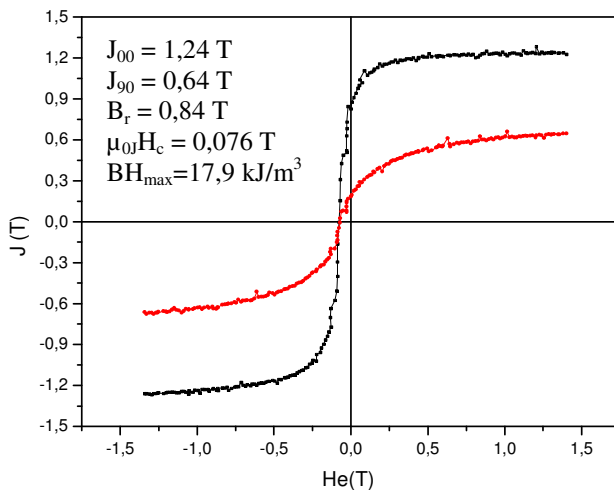


Figura 4.24 Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calcio-térmica utilizando o pó de Fe esponja moído por 2 horas.

4.6.2 Ferro Atomizado à Água

Para avaliar o tempo de difusão para a produção de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ utilizando o pó de ferro atomizado à água utilizou-se a experiência adquirida com os pós anteriores. Para um mesmo

par de difusão, onde a mesma concentração inicial é mantida e a mesma concentração final é desejada, pode-se fazer uma relação simples entre tempo, distância e coeficiente de difusão [Callister 1997].

$$x^2 / (Dt) = \text{constante} \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde:

x = distância de difusão

D = coeficiente de difusão

t = tempo

Esta relação foi determinada para uma superfície plana onde não existe variação da concentração. No entanto pode ser uma boa aproximação em várias situações.

Optou-se por utilizar a mesma temperatura, para que o coeficiente de difusão é o mesmo. Levando em conta que foram necessárias 10 horas para completar a difusão em uma partícula de 63 μm , optou-se por utilizar-se 6 horas para uma partícula de 45 μm . A Figura 4.25 mostra que o tempo de difusão foi suficiente para completar a formação de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nas partículas de ferro atomizado.

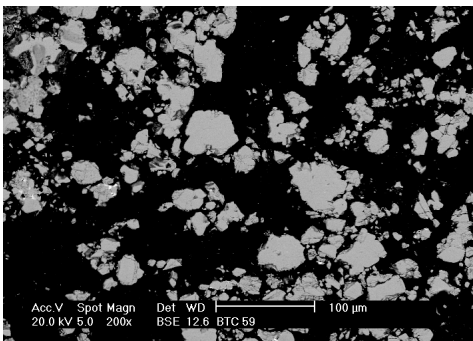


Figura 4.25 Imagem de MEV do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ formado após 6 horas de tratamento à 1000°C.

Foram feitos ainda ciclos utilizando-se tempos maiores e menores, o gráfico da Figura 4.26 mostra a magnetização de saturação do resultado de ciclos utilizando 4, 6 e 8 horas. O fato da magnetização de saturação na amostra produzida em 4h de processamento ser maior que das outras, indica a presença de ferro, visto que a magnetização de saturação do ferro é maior que a do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

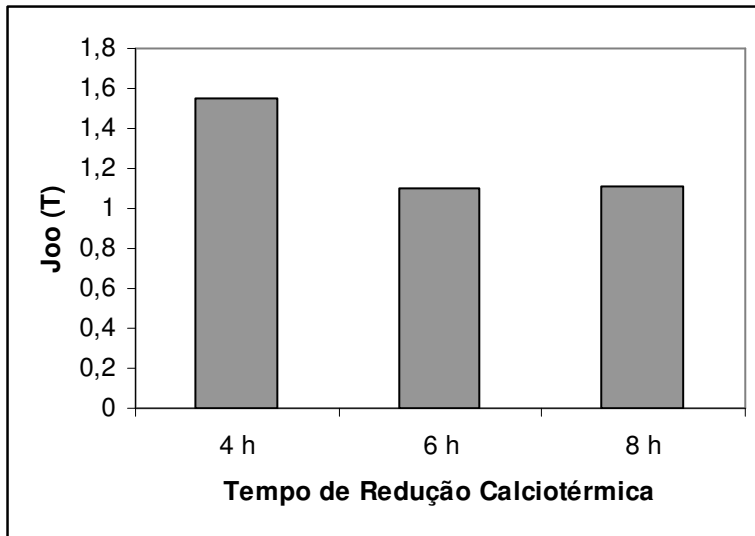


Figura 4.26 Polarização à 1,5 T na direção fácil para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calciotérmica em função do tempo de processamento.

A introdução de nitrogênio nesse material se deu da mesma forma que para o material produzido a partir do ferro esponja. O resultado da difração de raios x mostra picos bem definidos e nenhum sinal de ferro livre (Figura 4.22).

A micrografia (Figura 4.27) mostra partículas policristalinas, com tamanho de grão intermediário entre os materiais produzidos com ferro carbonila e esponja. A curva de desmagnetização desse material mostra um pequeno grau de textura (Figura 4.28). No entanto, diferentemente do material produzido com o ferro esponja, pôde ser aumentado com uma moagem mais intensiva, como pode ser observado na Figura 4.29.

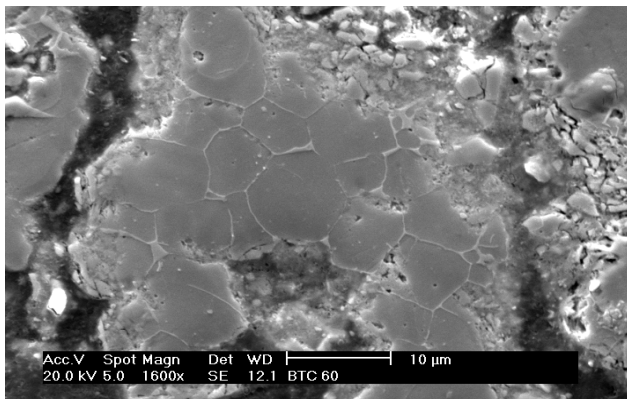


Figura 4.27 - Imagem de MEV mostrando a microestrutura do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calciotérmica com pó de Fe atomizado à água. Redução calciotérmica realizada por 6 h a 1000°C .

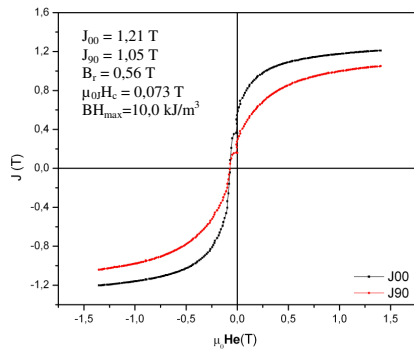


Figura 4.28 - Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ produzido por redução calciotérmica utilizando pó de Fe atomizado à água.

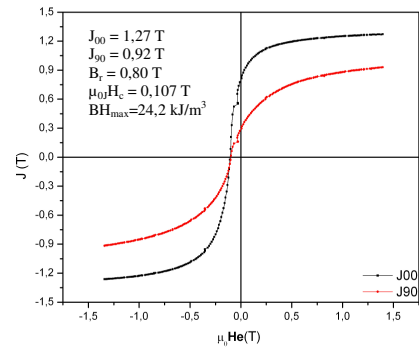


Figura 4.29 - Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ produzido por redução calciotérmica utilizando pó de Fe atomizado à água moído por 6h.

4.7 Moagem Química

O processo de decrepitação por hidrogênio (HD) é utilizado industrialmente na produção de ímãs de NdFeB para fragilizar o material produzido por fusão auxiliando na moagem do mesmo. Esse processo também é bastante utilizado na produção de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em laboratório com a mesma função [Zhao 1995, Brennan 1996].

Como o hidrogênio penetra no material preferencialmente pelos contornos de grão, ele causa microtrincas nessa região fragilizando muito a liga. Isso permite à moagem que produza grãos monocristalinos com maior facilidade.

Após a introdução do nitrogênio os interstícios do material já estão quase saturados, optou-se então por realizar a introdução de hidrogênio antes da etapa de nitrogenação, tudo num mesmo ciclo, mostrado na Figura 4.30.

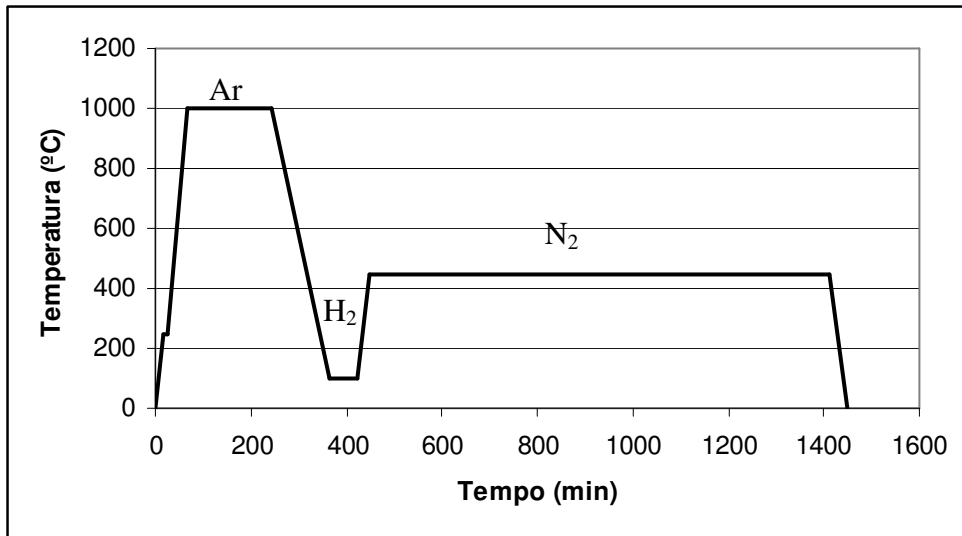


Figura 4.30 - Ciclo térmico de redução calcio-térmica, hidrogenação e modificação intersticial utilizado.

O material foi então processado da mesma forma que os demais. A Figura 4.31 mostra a curva de desmagnetização produzida do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzido por redução calcio-térmica utilizando o pó de ferro carbonila e posteriormente hidrogenado e nitrogenado.

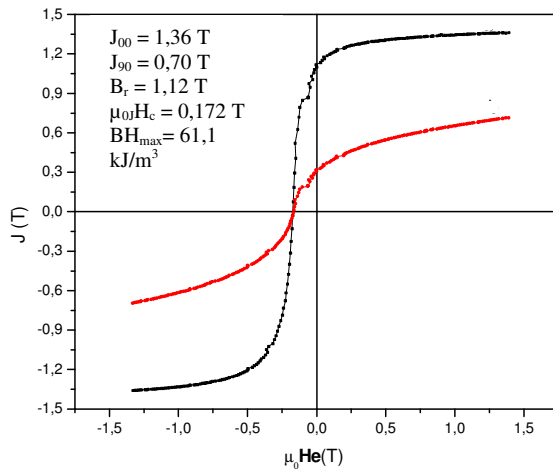


Figura 4.31 - Curva de desmagnetização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzido por redução calcio-térmica utilizando o pó de Fe carbonila e realizando o processo HD antes da nitrogenação.

Nota-se nesse material uma grande diferença entre as polarizações (direção fácil e difícil) à 1,5 T. Isto indica um alto grau de textura, ou seja, conseguiu-se através dessa técnica produzir um material com grande parcela de partículas monocristalinas.

5 CONCLUSÃO

Deu-se um passo importante para a determinação de uma rota de processamento alternativa à fusão para a preparação de pós de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ na produção de ímãs compósitos de alto desempenho. A possibilidade de se obter pós anisotrópicos permite o aumento da remanência na fabricação de ímãs compósitos.

Neste trabalho verificou-se a importância da lavagem em ácido acético para as etapas posteriores de processamento. Investigou-se ainda o efeito do excesso de óxido de samário na produção do material. A conclusão foi de que é necessário uma certa quantidade de excesso no entanto valores maiores que 10% são prejudiciais devido à dificuldade de lavagem do material.

A introdução do nitrogênio antes da lavagem apresentou melhores resultados na produção de pós de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Acredita-se que esta rota de processamento é a mais adequada, pois a introdução do nitrogênio é feita no momento em que o material não foi exposto nem à água nem à uma atmosfera oxidante.

Após se conseguir um material monofásico foi então buscado um material monocristalino. Três alternativas foram testadas: (1) utilizar um tratamento térmico de crescimento de grão para aumentar o grau de textura dos materiais. Tratamentos térmicos à temperatura de 850°C e tempos de até 450 min não levaram a nenhum aumento do grau de textura dos materiais produzidos por redução calciotérmica utilizando o pó de ferro carbonila;

(2) alterar o tipo de pó de ferro utilizado como matéria prima. Pós de ferro diferentes apresentaram diferentes resultados de propriedades magnéticas. Do ponto de vista do grau de textura desenvolvido pelos materiais, o que apresentou o melhor resultado foi o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

produzido com o ferro esponja. O material produzido com o Fe carbonila (sem a hidrogenação) teve o pior desempenho nesse quesito; e,

(3) estudar um processo alternativo de moagem química nos materiais produzidos por redução calciotérmica. O processo foi bastante adequado para aumentar o grau de textura do material produzido com o pó de Fe carbonila, sendo que o material produzido por esta rota foi o que apresentou os maiores valores de diferença na polarização nas direções fácil e difícil e de remanência.

Conseguiu-se, ao fim do trabalho, superar os resultados obtidos com o material de referência produzido por fusão através da utilização do processo de moagem química. Vale a pena ressaltar que o processo de redução calciotérmica é economicamente mais vantajoso que o de fusão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o processo de “moagem química” nos materiais produzidos com os outros pós de Fe.
- Estudar os mecanismos de aumento da coercividade nos pós de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzidos pelo processo de redução calciotérmica;
 - Sinterização com Zinco
 - Moagem sob atmosfera controlada
- Estudar os mecanismos de desmagnetização desses materiais com o intuito de se desenvolver um material com curva de desmagnetização quadrática, o que maximiza o produto energia destes materiais;
- Preparar lotes de ímãs compósitos, poliméricos e metálicos, com os materiais produzidos;
- Estudar a produção de ligas por redução calciotérmica com variação na composição, como por exemplo, SmFeMnN ou SmFeC .
- Investigar a possibilidade de modificação intersticial por plasma destas ligas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENECKI, W.,
www.waltbenecki.com/uploads/2004_china_symposium_highlights_recent_industry_trends.pdf
df Acessado em 12/12/2006 – 19:50 h

BERNAL, S. et al **Characterization of Samaria Sample Stabilized in Air** Journal of Less Common Metals vol. 110 1985 p. 443

BRENNAN, S., KOBAYASHI, K., COEY, J. M. D. **Development of Coercivity in Nitrides of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Produced by the Calciothermic Reduction Method**, Proceedings of the 13th International Workshop on Rare-earth Magnets and their Applications, Birmingham, 1994 – p 795-804

BRENNAN, S., RAO, S. L., SKOMSKI, R., N. DEMPSEY, N., COEY J. M. D. **Magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ $x=3,9$** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 157/158 , 510(1996)

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering an Introduction**, 4^a Edição, Wiley, 1997

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

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

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

DEMPSEY, N. M. **Development of Coercivity in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$; HDDR Processing and Swift Heavy Ion Irradiation** Tese de doutorado, Dublin, 1998

FELISBERTO, M. D. V. **Adequação de Homogeneidade e Ajuste de Parâmetros no Reator de Plasma Escitado por Microondas de Modo a otimizar a Produção de Intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \sim 3$)**

HARRIS, R. **Magnet Processing** Rare-earth Iron Permanent Magnets, Clarendon Press – Oxford – 1996 p. 336-380

HONKURA, Y., **HDDR Magnets and their Potential Use for Automotive Applications**, Proceedings of the 18th International Workshop on High Performance Magnets and their Applications Volume 2 HPMCI'04 França 2004 p. 559-565

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

JILES, J. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**, Chapman and Haal, 1991

KATTER, M., WECKER, J. et al. **Magnetic Properties and Thermal Stability of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ with intermediate nitrogen concentrations;** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 117, (1992)

O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials principles and Applications**, Wiley Interscience, 2000

OKABE, T. H., PARK, I., JACOB, K. T., WASEDA, Y. **Titanium Powder Production by Preform Reduction Process (PRP)** Journal of Alloys and Compounds Volume 364, 2004 p. 150-163

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, Florianópolis, 2002

RISTOW, W. **Produção da Liga Ternária Nd-Fe-B via Redução-Difusão**, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, 1992

STONER, E. C., WOHLFARTH, E. P. Phil. Trans. Roy. Soc. 240 (1948) 599

TALIJAN, N., Čosović N., Stajić-Trošić, J., Žák, T. **Phase Composition and Magnetic Properties of Melt Spun Nd-Fe-B Alloy**, Journal of Magnetic and Magnetic Materials, Volumes 272-276 Suplemento 1 2004 p. E1911-E1912

TAYLOR, A. **Obtenção da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Através do Processo de Redução Calciotérmica Visando a Produção de Ímãs à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$** Trabalho de Graduação, Florianópolis, 2004

VERMA, A., SIDHU, R. K., MAHAJAN, S., PANDEY, O. P. **Effect of Excess Samarium Oxide on the Preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Powder by Calciothermic Reduction**, Journal of Materials Science Letters 15, 2088(1996)

WENDHAUSEN, P. A. P., **Magnetische Härtung von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_{3-\delta}$ -Verbindungen (X = N bzw. C)** Tese de doutorado, Dresden 1995

YASUHARA, A. et al, **Microstructures and Magnetic Domain Structures in $\text{Sm}_2(\text{Fe,Mn})_{17}\text{N}_\delta$ Powders Studied by Analytical Electron Microscopy and Lorentz Microscopy**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 295, 2005 p. 1-6

ZHAO, X., ZHANG, Z., LIU, W., XIAO, Q., SUN X. K., **Structural and magnetic properties of Sm-Fe-N prepared by hydrogenation and nitrogenation processes** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 148, 419(1995)