

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

PROCESSAMENTO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS DUROS  
À BASE DE PÓ DE  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

HERMAN AUGUSTO TRAEBERT



03151630

(BU)

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1999.

**PROCESSAMENTO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS DUROS  
À BASE DE PÓ DE  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$**

**HERMAN AUGUSTO TRAEBERT**

**Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de**

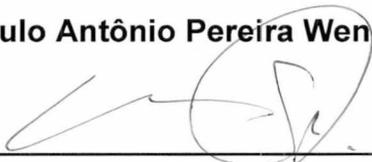
**MESTRE EM ENGENHARIA**

**especialidade Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final  
pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**



---

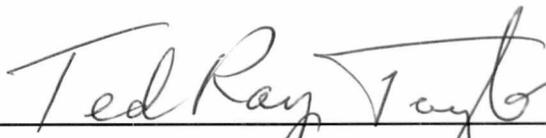
**Prof. Dr. Ing. Paulo Antônio Pereira Wendhausen - orientador**



---

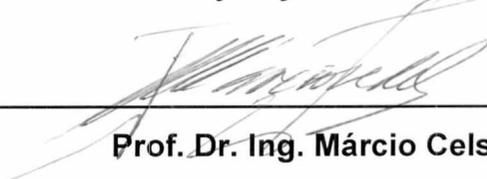
**Prof. Dr. d'État Carlos Viana Speller - coordenador do curso**

**Banca examinadora:**



---

**Prof. Ted Ray Taylor, PhD. - UFSC - presidente**



---

**Prof. Dr. Ing. Márcio Celso Fredel - UFSC**



---

**Prof. Dr. Eng. Paulo Vítor Prestes Marcondes - UFPR**

*Aos meus pais,  
Marion e Carminha*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus;
- Ao povo brasileiro, que com seus impostos possibilitou a realização deste trabalho;
- À minha família, que sempre me incentivou e acreditou em mim;
- À minha noiva, Rúbia Furlan, pelo apoio;
- Ao Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, pela orientação, amizade e compreensão;
- Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein, pela oportunidade;
- Ao Prof. Ábio Valeriano de Andrades Pinto, pelas medidas magnéticas;
- Ao Prof. Ted Ray Taylor e ao doutorando Josinaldo Pereira Leite, pela colaboração no início dos trabalhos;
- Ao aluno Juliano Augusto de Lemos, pela ajuda na parte experimental;
- As alunas Elza Echude e Luciana Pandini, operadoras do difratômetro de raios-x, pelas inúmeras análises;
- Aos amigos Sandro Tomaz Martins, Ivens Wagner de Abreu Júnior e Eduardo Furukawa, pelo companheirismo;
- A todos os companheiros do LABMAT (EMC / Física);
- Ao CNPq, pela bolsa de estudos e apoio financeiro.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS SOBRE ÍMÃS PERMANENTES .....	4
2.1 Noções sobre magnetismo .....	4
2.1.1 Unidades magnéticas.....	4
2.1.2 Origem do magnetismo .....	5
2.1.3 Classes de magnetismo .....	6
2.1.4 Anisotropia magnetocristalina .....	8
2.2 Ferromagnetismo.....	8
2.2.1 Teoria do ferromagnetismo .....	8
2.2.2 Propriedades dos ferromagnéticos .....	11
2.3 Evolução dos ímãs permanentes.....	13
2.4 Necessidades modernas .....	16
CAPÍTULO 3 A FASE MAGNÉTICA DURA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ .....	17
3.1 Introdução.....	17

3.2	Produção da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .....	19
3.3	Cominuição a pó .....	21
3.4	Nitretação .....	24
3.5	Técnicas para endurecimento magnético .....	27
3.5.1	Pós-moagem .....	28
3.5.2	Solidificação rápida ("melt spinning") .....	29
3.5.3	Consolidação por zinco ("zinc bonding") .....	30
3.5.4	Processo HDDR .....	30
CAPÍTULO 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....		34
4.1	Processamento do material .....	34
4.1.1	Liga utilizada .....	34
4.1.2	Reator experimental .....	34
4.1.3	Processamento do material .....	36
4.1.3.1	Processo HD .....	36
4.1.3.2	Processo HDDR .....	37
4.1.3.3	Nitretação .....	37
4.1.3.4	Pós-moagem .....	38
4.2	Análises realizadas .....	38
4.2.1	Difratometria de raios-x .....	38
4.2.2	Medidas magnéticas .....	39
4.2.3	Metalografia .....	40
4.2.4	Medição do tamanho de partícula .....	41
4.2.5	Medição de massa .....	41
4.2.6	Análise CHN .....	42

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
5.1 Análise da matéria-prima .....	43
5.2 Processo HD.....	46
5.2.1 Efeito da temperatura de hidrogenação .....	46
5.2.2 Efeito do tempo de pré-bombeamento .....	47
5.2.3 Caracterização do particulado resultante .....	48
5.3 Nitretação do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .....	51
5.3.1 Influência da temperatura de nitretação .....	52
5.3.2 Influência do tempo de nitretação .....	57
5.3.3 Pós-moagem.....	62
5.4 Processo HDDR .....	64
5.4.1 Decomposição da liga .....	64
5.4.2 Recombinação da liga.....	67
5.4.3 Nitretação e propriedades magnéticas resultantes .....	69
CAPÍTULO 6 CONCLUSÃO.....	73
CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Momentos magnéticos associados com o movimento do elétron .....	5
Figura 2: Tipos de magnetismo .....	7
Figura 3: Magnetização e domínios magnéticos .....	9
Figura 4: Curva de histerese de um ímã permanente .....	12
Figura 5: Produto-energia máximo .....	12
Figura 6: Curvas de histerese para materiais magnéticos duros e moles .....	13
Figura 7: Evolução do produto-energia máximo .....	15
Figura 8: Diagrama de fases Fe-Sm .....	20
Figura 9: Economia em função da massa do ímã gerada pelo emprego da técnica HD em ímãs de Nd-Fe-B.....	22
Figura 10: Curva TPA para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ sob hidrogênio, aquecido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	23
Figura 11: Trincas de decrepitação na liga base $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .....	24
Figura 12: Célula unitária do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ .....	25
Figura 13: Nomógrafo para 90% de nitretação de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .....	27
Figura 14: Coercividade em função do tamanho de partícula para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ .....	29
Figura 15: Representação esquemática do processo HDDR .....	31
Figura 16: Coercividade em função da temperatura de recombinação .....	33
Figura 17: Esquema do reator experimental .....	35
Figura 18: Fotografia do dispositivo experimental .....	35
Figura 19: Moinho vibratório.....	38

Figura 20: Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) .....	40
Figura 21: Liga comercial .....	44
Figura 22: Liga de laboratório.....	44
Figura 23: Regiões da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ comercial.....	45
Figura 24: Espectros EDX para as diferentes regiões da liga .....	45
Figura 25: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ decrepitado .....	49
Figura 26: Pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ : (a) $\text{TP} < 38 \mu\text{m}$ ; (b) $\text{TP} > 38 \mu\text{m}$ .....	49
Figura 27: Difratoograma de raios-x para partícula grossa e fina .....	50
Figura 28: Distribuição do tamanho de partículas (LPS) .....	51
Figura 29: Variação de massa com a temperatura de nitretação.....	53
Figura 30: Difratogramas de raios-x para diferentes .....	54
Figura 31: Propriedades magnéticas em função da temperatura .....	55
Figura 32: Produto energia máximo em função da temperatura .....	56
Figura 33: Teor de nitrogênio em função do tempo de nitretação .....	57
Figura 34: Difratogramas de raios-x para diferentes tempos de nitretação .....	58
Figura 35: Propriedades magnéticas em função do tempo de nitretação .....	59
Figura 36: Produto energia máximo em função do tempo de nitretação .....	60
Figura 37: Micrografias dos domínios magnéticos (Efeito Kerr).....	61
Figura 38: Domínios magnéticos (técnica de Bitter) .....	61
Figura 39: Coercividade em função do tempo de pós-moagem.....	62
Figura 40: Propriedades magnéticas em função do tempo de pós-moagem .....	63
Figura 41: Micrografias do material para diferentes tempos de decomposição (temperatura $600^\circ\text{C}$ ).....	65
Figura 42: Difratogramas de raios-x para os diferentes estágios de decomposição ....	66
Figura 43: Polarização de saturação em função do tempo de decomposição .....	67

Figura 44: Difractogramas de raios-x para diferentes estados da liga .....	68
Figura 45: Micrografias do material recombinao a 760°C / 1 hora .....	69
Figura 46: Curva de desmagnetizaçao para amostra HDDR nitretada .....	70
Figura 47: Difractograma de raios-x para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ HDDR .....	71
Figura 48: Curva de desmagnetizaçao do melhor imã HDDR produzido .....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fatores de conversao entre os sistemas C.G.S. e S.I.....	5
Tabela 2: Propriedades intrinsecas de diversos materiais magneticos.....	19

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu_0$	constante magnética ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Tm/A ao vácuo)	[ Tm/A ]
<b>H</b>	campo magnético	[ A/m ]
	<b>Obs.:</b> O produto $\mu_0\mathbf{H}$ é o campo magnético expresso na unidade Tesla [ T ], forma empregada nesta dissertação.	
<b>H<sub>A</sub></b>	campo anisotrópico	[ A/m ]
$\mu_0\mathbf{H}_c$	coercividade	[ T ]
<b>B</b>	indução magnética	[ T ]
<b>B<sub>r</sub></b>	remanência	[ T ]
<b>M</b>	magnetização	[ A/m ]
<b>M<sub>s</sub></b>	magnetização de saturação	[ A/m ]
<b>J</b>	polarização	[ T ]
<b>J<sub>s</sub></b>	polarização de saturação	[ T ]
<b>BH</b>	produto-energia	[ J/m <sup>3</sup> ]
<b>BH<sub>máx</sub></b>	produto-energia máximo	[ J/m <sup>3</sup> ]
$\phi$	fluxo magnético	[ Wb ]
<b>T<sub>c</sub></b>	temperatura de Curie	[ °C ]
$\Delta m$	variação de massa	[ % ]
<b>D<sub>0</sub></b>	constante de difusão	[ m <sup>2</sup> /s ]
<b>H<sub>m</sub></b>	campo molecular	
$\gamma$	constante de campo molecular	
$\mu_B$	magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Am <sup>2</sup> )	[ Am <sup>2</sup> ]
<b>E<sub>ex</sub></b>	energia de troca	
<b>J<sub>ex</sub></b>	integral de troca	
<b>S<sub>i,j</sub></b>	momentos angulares de spin	
<b>VSM</b>	magnetômetro de amostra vibrante ("vibrating sample magnetometer")	

<b>HD</b>	processo de decrepitação por hidrogênio ("hydrogen decrepitation")
<b>HDDR</b>	processo de decomposição sob hidrogênio, seguido de desorção e recombinação ("hydrogen-disproportionation-desorption-recombination")
<b>CHN</b>	analisador elementar de carbono, hidrogênio e hidrogênio
<b>TPA</b>	analisador termo-piezoelétrico ("thermo-piezoelectric analyser")

## RESUMO

Este trabalho trata do processamento da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , com o objetivo de se promover o endurecimento magnético desta, para utilização como matéria-prima para o fabrico de ímãs permanentes de alto desempenho consolidados por resina ("polymer bonding").

Partindo-se da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  na forma de lingotes, foi efetuada a quebra e moagem com o auxílio da técnica de decrepitação por hidrogênio (técnica HD-"hydrogen decrepitation"). Constatou-se que a presença de fases ricas em samário na liga,  $\text{SmFe}_2$  e  $\text{SmFe}_3$ , tem o efeito de ativar o processo de hidrogenação, podendo dispensar a ativação térmica requerida para ligas totalmente homogeneizadas.

O material decrepitado foi levemente moído e peneirado, obtendo-se um pó com tamanho médio de  $25\mu\text{m}$ . Para sintetizar a fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , o pó sofreu nitretação gasosa com  $\text{N}_2$  puro à pressão de 0,9 bar. Os estudos de nitretação foram feitos variando-se a temperatura de nitretação de 400 a  $550^\circ\text{C}$ , e o tempo de nitretação de 1 hora até 40 horas. Para a avaliação da eficiência da nitretação, foram empregadas as técnicas de difratometria de raios-x, variação de massa, análise elementar CHN e medição das propriedades magnéticas através de um magnetômetro de amostra vibrante. Verificou-se que para a otimização das propriedades magnéticas é necessário a nitretação do pó durante 20 horas a  $450^\circ\text{C}$ . Estudos de pós-moagem do pó nitretado revelaram que se pode atingir uma coercividade máxima  $\mu_0H$  de cerca de 1,0 T para 15 horas de moagem em moinho vibratório.

O processo HDDR ("hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination") é um método eficiente de se induzir coercividade no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ . É uma técnica que promove o refino de grão através da decomposição por hidrogênio, e posterior recombinação da liga. Foram efetuados estudos de HDDR no pó previamente à nitretação. Verificou-se que a decomposição do material é um fenômeno que se inicia na superfície das partículas, avançando para o centro em função do tempo. Para a temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , é necessário 1 hora de tratamento para a completa

decomposição do material. A recombinação do material foi feita a 760°C durante 1 hora, e através de análise em microscópio eletrônico, verificou-se que na maior parte do material o tamanho de grão se situou abaixo de 1µm. Ensaio de nitretação deste pó apresentaram um valor abaixo do esperado para a coercividade do material, com  $\mu_0 H_c$  máximo de 1,0 T. Atribuiu-se o baixo valor de coercividade à presença de ferro alfa, decorrente da decomposição do material durante a nitretação. Após uma série de experimentos, onde foram testadas diferentes sequências de processamento, atingiu-se o valor de  $\mu_0 H_c=1,5$  T, para um ciclo direto, com decrepitação, HDDR e nitretação sem retirar o material do reator. Este foi o melhor valor de coercividade conseguido neste trabalho.

## ABSTRACT

This work deals with the processing of the alloy  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , with the aim of promoting the magnetic hardening of the alloy for use as a raw material in manufacturing high performance polymer bonded permanent magnets.

Starting with the alloy  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in ingot form, the milling process was studied with the aid of the hydrogen decrepitation technique (HD). It was noticed that the presence of the samarium rich phases,  $\text{SmFe}_2$  e  $\text{SmFe}_3$ , in the alloy, has the effect of activating the hydrogenation process, which avoids the thermal activation needed for the complete homogenized alloys.

The decrepitated material was lightly crushed and sieved. The resulting powder had an average particle size of  $25\mu\text{m}$ . In order to obtain the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  phase, the powder was gas nitrated under a  $\text{N}_2$  atmosphere at 0,9 bar. Studies of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  powder nitriding were carried out, varying the nitriding temperature from 400 to  $550^\circ\text{C}$ , and the nitriding time from 1 hour up to 40 hours. The nitriding efficiency was evaluated by X-ray diffractometry, mass increase, CHN elemental analysis and measurement of the magnetic properties with a vibrating sample magnetometer (VSM). It was found that for optimization of magnetic properties, 20 hours of nitretation at  $450^\circ\text{C}$  are needed. Studies of the subsequent milling of the nitrated powder showed that a maximum coercivity  $\mu_0H_c$  of around 1,0 T could be reached for 15 hours of milling.

The HDDR process (hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination) is an efficient method to induce coercivity in  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ . It is a technique that promotes grain refinement due to hydrogen decomposition and subsequent recombination of the alloy. HDDR studies were carried out before nitriding, and it was verified that the material starts to disproportionate at the particle surface, and moves toward the center with time. At  $600^\circ\text{C}$ , 1 hour of treatment is needed for the complete disproportionation of the material. Recombination was carried out at  $760^\circ\text{C}$  during 1 hour, and scanning electron microscopy analysis showed that in some regions of the material, the grain size was less than  $1\mu\text{m}$ . Nitretation of this powder showed a coercivity  $\mu_0H_c$  on the order of

1,0 T, a value lower than expected. Analysis of the powder associated the low coercivity values with the presence of  $\alpha$ -iron, due to disproportionation during nitriding. After a series of experiments, with different processing paths, the value  $\mu_0 H_c = 1,5T$  was reached, for a path with decrepitation, HDDR and nitretation occurring without opening the reactor. This was the best value for coercivity reached in this work.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Desde a época antiga (cerca de 3000 aC - na China), o magnetismo tem fascinado o homem. O fenômeno de gerar forças de atração ou repulsão sobre outros materiais à distância, no princípio, era tido como forma de magia e algo sobrenatural. Mais tarde, a invenção da bússola, um dos instrumentos magnéticos mais antigos, contribuiu com a descoberta de novos mundos, abrindo horizontes praticamente ilimitados para a humanidade.

Nos tempos modernos, os materiais magnéticos desempenham um papel fundamental para a sociedade. As aplicações vão desde simples dispositivos, como os ímãs para fixar lembretes na porta de geladeiras, até os mais avançados computadores, que empregam materiais magnéticos de elevada performance. A necessidade de conforto e praticidade do dia a dia tem aumentado a demanda de dispositivos eletro-eletrônicos, que possibilitam a automatização de tarefas, aumentando, conseqüentemente, a demanda de materiais magnéticos. Um exemplo claro disso são os automóveis, que contam com uma infinidade de dispositivos eletromagnéticos para acionamento de vidros, travas, faróis, retrovisores, porta-malas e muitos outros.

Os materiais magnéticos podem ser divididos em duas grandes classes: os magneticamente moles e os magneticamente duros. Os materiais magnéticos moles possuem alta magnetização e baixa remanência. Já os materiais magnéticos duros (ímãs permanentes) caracterizam-se por apresentarem uma elevada remanência e uma forte resistência à desmagnetização por campos desmagnetizantes (coercividade). Estas duas propriedades contribuem para a determinação do produto-energia máximo ( $BH_{máx}$ ), que é frequentemente utilizado como medida da qualidade de um ímã;

atualmente, os materiais que possuem o recorde do  $BH_{\text{máx}}$  são os compostos à base de Nd-Fe-B [1].

A diversificação de aplicações tem exigido dos ímãs um conjunto de propriedades magnéticas com valores específicos, e isso tem estimulado a pesquisa de materiais alternativos. Juntamente à adaptação de tecnologias conhecidas, o desenvolvimento de novos processos de fabricação tem um papel importante na procura de novos materiais magnéticos, com propriedades superiores ou de custo mais baixo. Entre as muitas fases sintetizadas nos últimos anos, a fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_{-3}$ , obtida através da introdução de elementos intersticiais como o carbono e ou nitrogênio ( $\text{X} = \text{C}$  e/ou  $\text{N}$ ) [2,3], é a que apresenta as melhores propriedades intrínsecas. Em comparação à fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , estas fases intersticiais apresentam uma temperatura de Curie mais elevada (400 e 470°C respectivamente). Além disso, os seus campos anisotrópicos, em torno de 21 T, são mais que o dobro daquele da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (8 T). A polarização de saturação de 1,54 T é levemente inferior a da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (1,60T). O potencial desta fase para o desenvolvimento de ímãs permanentes desde o seu descobrimento em 1990 tem sido explorado por um grande número de grupos de pesquisa.

O processo básico utilizado para a obtenção destas fases intersticiais tem sido a reação da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  com  $\text{N}_2$  ou  $\text{NH}_3$  na forma gasosa, para a obtenção dos nitretos e  $\text{C}_2\text{H}_2$  ou  $\text{CH}_4$  para a obtenção dos carbetos. Entretanto, estas fases se decompõem a temperaturas relativamente baixas, em torno de 600 °C [4], o que impossibilita a densificação dos ímãs por sinterização, já que são necessárias temperaturas superiores a 900 °C. Assim, estes ímãs são ideais para aplicações como "polymer-bonding" (consolidação por resina), que são cada vez mais empregados pela indústria.

O objetivo deste trabalho é a produção e caracterização de materiais magnéticos duros à base de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ . No desenvolvimento da parte experimental, optou-se por usar a técnica HD (decrepitação por hidrogênio) como subsídio para a moagem, com o intuito de se produzir um pó mais limpo (condição importante para a nitretação subsequente) e, paralelamente, aliar as vantagens da facilidade da quebra inicial proporcionada pela fragilização por hidrogênio. O refino do tamanho de grão com o emprego do gás hidrogênio (técnica HDDR) foi utilizado como meio de se adequar a microestrutura e promover o endurecimento magnético, de modo a se obter ao final do processamento um pó em condições para a manufatura de ímãs permanentes com elevada coercividade.

O trabalho está dividido em 7 capítulos; os capítulos 2 e 3 são uma breve revisão sobre magnetismo e a fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ; o capítulo 4 relata o procedimento experimental utilizado, e o capítulo 5 apresenta os resultados obtidos juntamente com uma discussão; o capítulo 6 apresenta as conclusões e o capítulo 7 as referências citadas no trabalho.

## CAPÍTULO 2

# FUNDAMENTOS SOBRE ÍMÃS PERMANENTES

### 2.1 Noções sobre magnetismo

#### 2.1.1 Unidades magnéticas

Dois sistemas de unidades são utilizados atualmente na área de magnetismo: o sistema C.G.S. e o Sistema Internacional (S.I.). O sistema C.G.S. ainda é usado por muitos pesquisadores devido ao fato de possuir uma equivalência numérica entre o campo magnetizante ( $H$ ) e a indução magnética ( $B$ ), dados em Oerstedes (Oe) e Gauss (G) respectivamente. Entretanto existe uma forte tendência para a adoção do S.I., não só na área de magnetismo, como também em todas as outras áreas da ciência. Desta forma, esta dissertação emprega o sistema S.I.

Para que se possa ter uma equivalência numérica entre campo magnético e indução magnética no sistema S.I., muitos autores utilizam para campo magnético o produto  $\mu_0 H$ , obtendo-se dessa forma a unidade Tesla. Isto ocorre porque no S.I.  $B = \mu_0 H + \mu_0 M$ . A presente dissertação utiliza esta forma para apresentar os resultados.

A tabela 1 apresenta uma relação de conversão das principais grandezas entre os sistemas C.G.S. e S.I.

Tabela 1: Fatores de conversão entre os sistemas C.G.S. e S.I.

GRANDEZA	C.G.S.	S.I.	CONVERSÃO
Campo Magnético (H)	<i>Oersted (Oe)</i>	$Am^{-1}$	$1 Am^{-1} = 4\pi 10^{-3} Oe$
Indução magnética (B)	<i>Gauss (G)</i>	<i>Tesla (T)</i>	$1 T = 10^4 G$
Magnetização (M)	$emu cm^{-3} (Oe)$	$Am^{-1}$	$1 Am^{-1} = 4\pi 10^{-3} Oe$
Polarização (P)	<i>Gauss (G)</i>	<i>Tesla (T)</i>	$1 T = 10^4 G$
Fluxo Magnético ( $\phi$ )	<i>Maxwell</i>	<i>Weber (Wb)</i>	$1 Wb = 10^8 Maxwell$
Produto energia máximo $(BH)_{\text{máx}}$	<i>MGOe</i>	$kJm^{-3}$	$1 kJm^{-3} = 0,04 \pi MGOe$

### 2.1.2 Origem do magnetismo

As propriedades magnéticas de um material são consequência dos momentos magnéticos gerados pelo movimento de seus elétrons. Esses momentos magnéticos são oriundos de duas fontes básicas:

- **momento orbital** → é produzido pelo movimento de translação que o elétron descreve quando orbita em torno de seu núcleo;
- **momento de spin** → é produzido, numa visão grosseira, pela rotação do elétron em torno do seu próprio eixo.

A figura 1 representa esquematicamente a origem desses momentos.

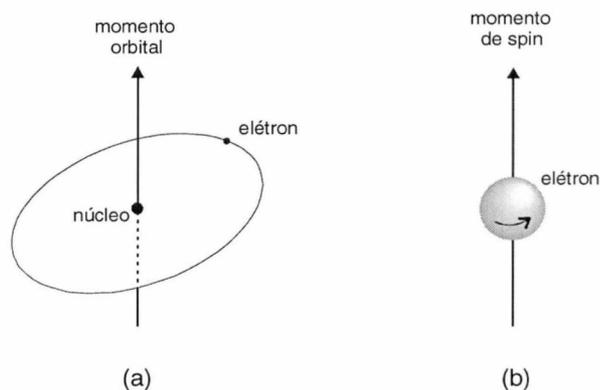


Figura 1: Momentos magnéticos associados com o movimento do elétron:

(a) orbital, (b) spin [5]

A unidade do momento magnético fundamental é chamada de magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ), e equivale a  $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ . O comportamento magnético de um material depende de como seus átomos individuais interagem. Assim, os materiais podem ser divididos em cinco classes, a serem vistas a seguir.

### 2.1.3 Classes de magnetismo

De acordo com as interações entre os momentos magnéticos dos elétrons e átomos da matéria, os materiais podem ser divididos em cinco classes:

- 1) Diamagnéticos:** são aqueles em que os momentos magnéticos se cancelam, fazendo com que o átomo não apresente momento magnético resultante. Assim, o material como um todo também não apresentará momento resultante. Na presença de um campo magnético externo, é induzida uma mudança no movimento orbital dos elétrons tendo como resultado um momento magnético de pequena intensidade e direção oposta ao campo aplicado. Pode-se dizer que os materiais diamagnéticos apresentam um “magnetismo negativo”. Exemplos de materiais diamagnéticos são o ouro, prata, cobre, entre outros.
- 2) Paramagnéticos:** nestes materiais o átomo apresenta um momento magnético resultante, assim como nas seguintes classes de materiais. Entretanto, os átomos se ordenam de tal forma que o momento magnético resultante do material é nulo. Na presença de um campo magnético externo existe uma tendência dos momentos se ordenarem com o campo aplicado, gerando uma pequena magnetização resultante que cessa quando o campo é retirado. Exemplos de materiais paramagnéticos são o titânio, tungstênio, molibdênio, entre outros.
- 3) Ferromagnéticos:** são compostos por átomos que possuem um forte momento magnético líquido, que se acoplam de modo que os spins adjacentes fiquem paralelos e o material como um todo tenha um momento resultante. Os materiais ferromagnéticos se dividem em pequenas regiões com a mesma orientação do momento magnético, que são chamadas de domínios magnéticos. Quando um material ferromagnético está desmagnetizado os seus domínios estão distribuídos

de uma maneira tal que o corpo como um todo não possui um momento resultante. Os elementos ferro, cobalto e níquel são ferromagnéticos.

**4) Ferrimagnéticos:** assim como os ferromagnéticos, possuem um momento magnético resultante. A diferença básica entre estas duas classes de materiais magnéticos reside no fato de que os compostos ferrimagnéticos possuem átomos que formam uma sub-rede dentro dos seus domínios magnéticos que tem o momento na direção oposta da do resto do domínio. Assim, parte dos momentos se cancelam, mas o material ainda apresenta um momento magnético resultante. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), primeiro material magnético conhecido pelo homem, é um exemplo de ferrimagnético.

**5) Antiferromagnéticos:** são compostos por átomos que possuem um momento magnético líquido, mas que se acoplam de maneira que os spins adjacentes fiquem anti-paralelos, ou seja, se anulam, fazendo com que o material não tenha um momento magnético resultante. O elemento cromo e o óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ) são exemplos de materiais antiferromagnéticos.

A figura 2 ilustra esquematicamente os diversos tipos de materiais magnéticos.

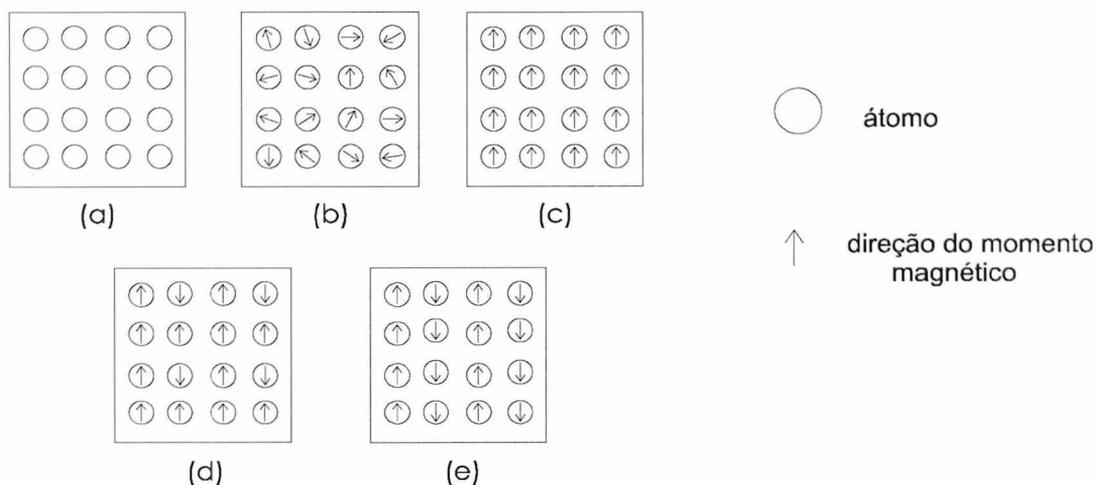


Figura 2: Tipos de magnetismo: (a) diamagnetismo; (b) paramagnetismo; (c) ferromagnetismo; (d) ferrimagnetismo e (e) antiferromagnetismo [5]

### 2.1.4 Anisotropia magnetocristalina

As propriedades magnéticas dos materiais dependem da direção em que são medidas, e essa característica (anisotropia) é muito importante, pois tem várias aplicações práticas, desde o "design" dos ímãs até a concepção dos materiais magnéticos.

Dos vários tipos de anisotropia magnética, a anisotropia magnetocristalina é a única que é intrínseca do material, e se origina devido ao acoplamento spin-orbital [6]. A anisotropia magnetocristalina é responsável pelo campo anisotrópico de um material, que pode ser definido como o campo necessário para girar a magnetização de um material da direção de fácil magnetização para a de difícil.

O campo anisotrópico representa o limite superior de coercividade que um material pode atingir, e sendo assim tem-se procurado cada vez mais desenvolver ligas com elevado campo anisotrópico, pois elas têm um potencial muito grande para a obtenção de materiais magnéticos duros.

## 2.2 Ferromagnetismo

### 2.2.1 Teoria do ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são, junto com os ferrimagnéticos, os de maior importância comercial. Apesar dos materiais ferromagnéticos já serem usados desde há muito tempo, só se começou a entender o fenômeno no começo deste século, pelo trabalho do cientista francês Pierre Weiss.

Weiss sugeriu que os momentos elementares das substâncias ferromagnéticas exercem uma interação entre si. Esta interação ele chamou de *campo molecular*,  $H_m$ , e atribuiu que é diretamente proporcional a magnetização do material:

$$H_m = \gamma M,$$

onde  $\gamma$  é a constante do campo molecular.

Para Weiss, o campo molecular dos ferromagnéticos é tão elevado que pode magnetizar a substância, mesmo na ausência de campos externos, atingindo a saturação espontaneamente. Concluindo o seu raciocínio, ele ainda propôs que os ferromagnéticos se dividem em pequenas regiões chamadas de *domínios magnéticos*, que estão magnetizadas até a saturação. Assim, quando um ferromagnético é dito *desmagnetizado*, na verdade os seus domínios estão arranajados de uma maneira tal que o momento resultante do corpo é nulo, apesar de que dentro de cada domínio o material está completamente magnetizado. A figura 3 ilustra o exposto.

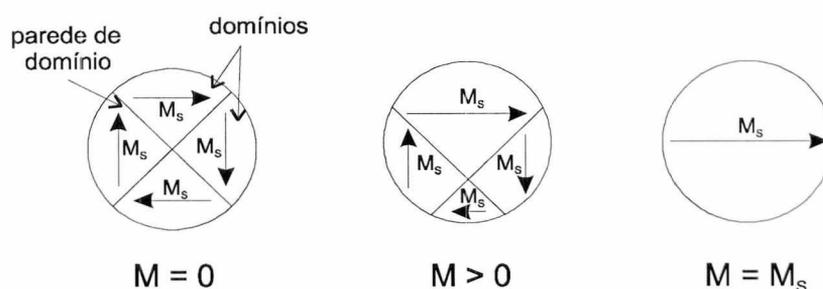


Figura 3: Magnetização e domínios magnéticos

A interface entre dois domínios é chamada de *parede de domínio*, ou *parede de Bloch*. Quando um corpo desmagnetizado sofre ação de um campo magnético externo, este tende a se alinhar com o campo, magnetizando-se, e esta magnetização será maior ou menor de acordo com a intensidade do campo. O fenômeno que ocorre durante a magnetização é, num primeiro estágio, a movimentação das paredes de domínio, fazendo com que os domínios com direção de magnetização mais favorável cresçam às expensas dos outros. Quando os domínios favoráveis já sobrepujaram os menos favoráveis, ocorre então o estágio final de magnetização, que é a rotação do momento magnético na direção do campo. A rotação dos momentos exige campos mais elevados em relação aos necessários para a movimentação das paredes de domínio.

A temperatura exerce uma grande influência sobre as propriedades magnéticas dos ferromagnéticos. O aumento da temperatura aumenta o grau de agitação dos átomos, provocando uma desordem nos momentos magnéticos, desalinhando-os e

fazendo que a magnetização diminua gradualmente, até uma certa temperatura em que a ferromagnetização desapareça. Esta temperatura é chamada de *temperatura de Curie*, e é de grande importância na engenharia, pois todos os dimensionamentos são feitos em função das condições que o ímã permanente irá trabalhar. Da mesma forma que temperaturas elevadas deterioram as propriedades, o emprego de temperaturas baixas, geralmente, melhoram o rendimento. No zero absoluto (0 K), um corpo ferromagnético terá suas propriedades magnéticas otimizadas.

Quando um corpo magnetizado é aquecido até a temperatura de Curie, e posteriormente resfriado na ausência de campos magnéticos, este perde sua magnetização aparente. Na verdade, o que ocorre no resfriamento é que os domínios magnéticos que surgem se arranjam de maneira que se cancelam, pois um corpo desmagnetizado possui uma energia livre menor do que um magnetizado. Portanto, um corpo magnetizado está sempre numa condição meta-estável.

Os ferromagnéticos apresentam um campo molecular elevado porque possuem um forte desbalanceamento de spins, resultando num grande momento líquido. Segundo o *princípio da exclusão de Pauli*, dois elétrons em um átomo não podem ter os quatro números quânticos iguais, ou em outras palavras, para que ocupem o mesmo nível energético, devem necessariamente ter spins contrários. Quando vários átomos se juntam para formar um sólido, as camadas externas dos átomos se sobrepõem, e para que o princípio da exclusão seja cumprido, se faz necessário que os níveis energéticos dessas camadas externas se desdobrem em vários níveis próximos, formando uma banda. Esta teoria é chamada de *Teoria de Bandas*, e abre uma possibilidade para que surja um desbalanceamento de spins num material.

Entretanto, para que os elétrons com spins iguais se movam para os níveis energéticos adjacentes, é necessário uma força motriz, que faça com que os spins se acoplem de modo a ficarem paralelos. Quem determina se os spins vão ficar paralelos ou anti-paralelos é a energia de troca:

$$E_{\text{ex}} = - 2 J_{\text{ex}} S_i S_j \cos \phi,$$

onde  $S_i, S_j$  são os momentos angulares de spin dos átomos,  $\phi$  o ângulo entre eles e  $J_{\text{ex}}$  a integral de troca. Para que os spins fiquem paralelos ( $\cos \phi = 1$ ),  $J_{\text{ex}}$  deve ser positiva, de modo que a energia de troca fique minimizada. Normalmente a integral de

troca é negativa, mas para os elementos Fe, Co e Ni ela é positiva. Para esses elementos, o ferromagnetismo é oriundo do desbalanceamento de spins que ocorre na sub-camada 3d.

Muitos elementos, que não são ferromagnéticos, quando ligados com outros elementos passam a ser. Assim, o estudo de materiais ferromagnéticos não se restringe apenas aos elementos ferromagnéticos e suas ligas, e um grande desafio para a ciência é descobrir novos compostos que possuam excelentes propriedades magnéticas. Atualmente, os compostos intermetálicos de metais de transição - terra rara (MT-TR), são os materiais que apresentam as melhores propriedades magnéticas para utilização em ímãs permanentes.

### 2.2.2 Propriedades dos ferromagnéticos

As propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos podem ser divididas em dois grandes grupos: propriedades intrínsecas e propriedades extrínsecas. As propriedades intrínsecas são três:

- **Polarização de Saturação ( $J_s$ ):** é o valor máximo de magnetização que um material pode ter, quando todos os seus momentos estão alinhados, à temperatura ambiente. A polarização de saturação representa um valor limite para a remanência de um ímã permanente.
- **Campo Anisotrópico ( $\mu_0 H_A$ ):** o campo anisotrópico pode ser definido como o campo necessário para girar a magnetização de um material da direção de fácil magnetização para a de difícil. O  $\mu_0 H_A$  representa o limite superior de coercividade que se pode atingir num ímã.
- **Temperatura de Curie ( $T_c$ ):** é a temperatura que um material deixa de ser ferromagnético, transformando-se em paramagnético.

As propriedades extrínsecas são aquelas que não dependem exclusivamente da natureza do material, mas também da microestrutura deste. Na prática, são as propriedades extrínsecas que têm valor para o projetista. As principais propriedades podem ser extraídas da curva de histerese (figura 4):

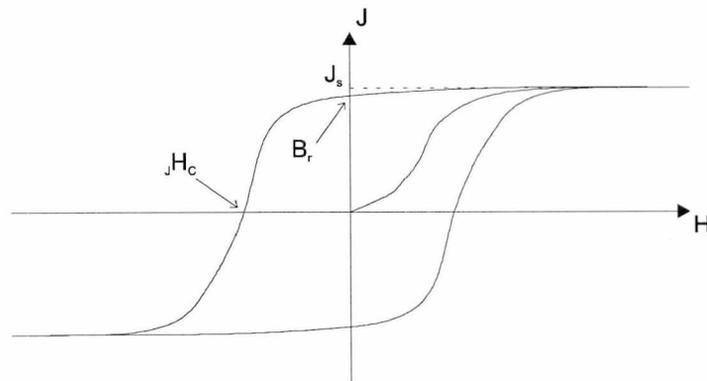


Figura 4: Curva de histerese de um ímã permanente

- **$B_r$  = Remanência:** é a quantidade de magnetização remanente no ímã quando o campo magnético externo é igual a zero.
- **$J.H_c$  = Coercividade:** é o valor de campo reverso necessário para que a polarização do ímã volte a zero; representa a resistência à desmagnetização do ímã.
- **$BH_{máx}$  = Produto energia máximo:** o  $BH_{máx}$  é representativo da quantidade de energia que o ímã armazena quando magnetizado. É um valor calculado a partir do ponto de máximo da curva B.H por B (figura 5).

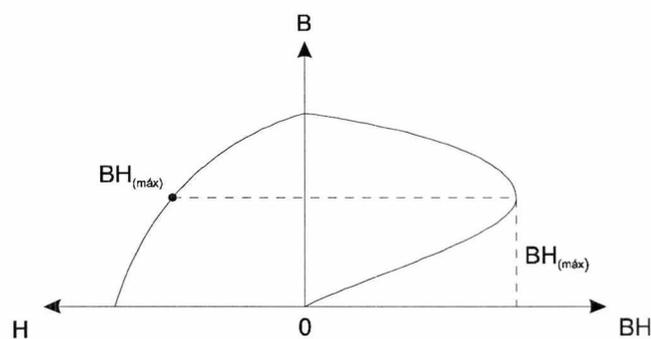


Figura 5: Produto-energia máximo

O comportamento de um material ferromagnético na presença de campos magnéticos externos pode ser avaliado a partir da curva de histerese. De acordo com o formato dessa curva, os materiais magnéticos podem ser divididos em duas grandes classes: os magneticamente duros e os magneticamente moles. A figura 6 ilustra laços de histerese para esses dois tipos de materiais.

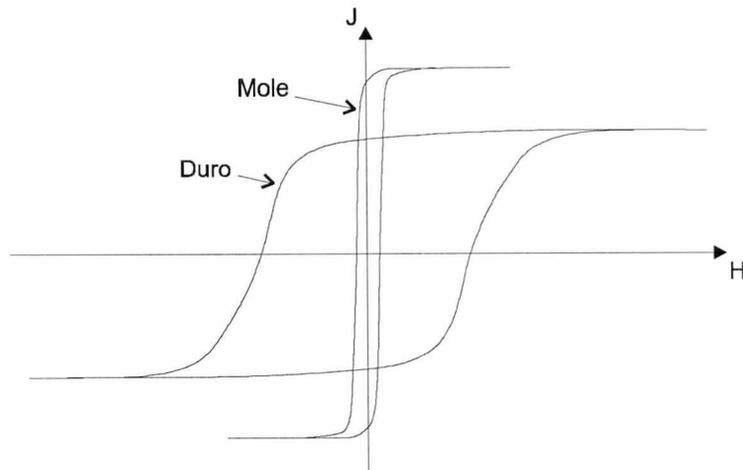


Figura 6: Curvas de histerese para materiais magnéticos duros e moles

Os materiais magnéticos moles caracterizam-se por possuírem uma baixa coercividade, o que os faz ideais para aplicações onde não se deseja magnetização remanente após a retirada do campo magnético, como nos núcleos dos eletroímãs. Já os materiais magnéticos duros caracterizam-se pela elevada remanência e coercividade, e têm como aplicação principal os ímãs permanentes.

### 2.3 Evolução dos ímãs permanentes

O desenvolvimento histórico do produto-energia máximo começa com a aplicação dos aços martensíticos como material para ímãs permanentes, ocorrido no início do século passado. Através da transformação de austenita para martensita, alcança-se nestes aços elevadas tensões internas, que juntamente com carbeto não dissolvidos, promovem barreiras para a movimentação de domínios magnéticos. Apesar de seu preço muito baixo, os aços apresentam hoje uma aplicação bastante limitada.

Nos anos trinta foram desenvolvidos os chamados Alnicos, constituídos basicamente de Fe, Co e Ni e pequenas quantidades de Al e Cu. Estas ligas constituem-se de duas fases:  $\alpha_1$  (Fe-Co) e  $\alpha_2$  (Ni-Al). O endurecimento magnético é obtido através da anisotropia de forma da fase  $\alpha_1$ . O desenvolvimento dos Alnicos

encontra-se estagnado há praticamente 25 anos e sua importância comercial tende a diminuir cada vez mais. Valores típicos para o seu produto energia são da ordem de  $75 \text{ kJ/m}^3$ .

Os primeiros ímãs desenvolvidos com base em uma alta anisotropia magnetocristalina foram as ferrites de bário e estrôncio. Devido ao seu preço extremamente baixo, estes ímãs são, sob o ponto de vista comercial, os mais importantes. Apesar de sua coercividade ser mais alta do que a dos Alnicos, devido a baixa remanência o seu produto energia fica na ordem de apenas  $20 \text{ kJ/m}^3$ .

O sucesso alcançado com desenvolvimento das ferrites levou à procura de materiais com elevados valores de campo anisotrópico durante os anos sessenta. Um grande interesse foi despertado quando Hoffer e Strnat [7] descobriram um elevado valor de campo anisotrópico para o  $\text{YCo}_5$  ( $\mu_0 H_A = 13 \text{ T}$ ). Logo depois descobriu-se que a fase  $\text{SmCo}_5$  apresenta um valor ainda mais elevado, de  $35 \text{ T}$ , o qual é em torno de 20 vezes mais elevado do que o das ferrites [8]. Ímãs a base de Sm-Co apresentam hoje produtos-energia de até  $240 \text{ kJ/m}^3$  [1].

Apesar das excelentes propriedades dos ímãs à base de Sm-Co, eles apresentam o inconveniente de serem matérias primas caras, que refletem no seu custo final. As reservas mundiais de cobalto localizam-se principalmente em regiões com situação política instável, como o Zaire. Assim, na década de 70 intensas pesquisas foram feitas no sentido de se contornar esse problema, visando principalmente a substituição de cobalto para ferro, que é muito mais abundante e, conseqüentemente, barato. Esses esforços culminaram com o aparecimento em 1983 da liga  $\text{Nd}_{15} \text{Fe}_{77} \text{B}_8$ , lançada pela Sumitomo por Sagawa et al [9]. Uma linha de pesquisa simultânea levou Croat e Hersbst, dos laboratórios da General Motors, à obtenção de ímãs permanentes à base da mesma liga por "melt spinning" [10].

Devido ao mais baixo custo da matéria-prima, os ímãs à base de Nd-Fe-B custam a metade do preço dos ímãs de  $\text{SmCo}_5$ . Estes ímãs possuem hoje o recorde para o produto-energia máximo, ultrapassando o valor de  $400 \text{ kJ/m}^3$  [1], e são um sucesso comercial, com sua fatia de mercado aumentando com o passar dos anos.

Entretanto, uma desvantagem dos ímãs de Nd-Fe-B é a sua má estabilidade térmica. Esta é basicamente determinada pela temperatura de Curie, a qual para a fase dura  $\text{Nd}_2 \text{Fe}_{14} \text{B}$  é de  $315^\circ \text{C}$ , enquanto que para  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2 \text{Co}_{17}$  é de  $727$  e  $920^\circ \text{C}$ , respectivamente.

No início dos anos 90, foi anunciada uma nova família de compostos ferromagnéticos, à base de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_{-3}$ , onde  $\text{X} = \text{C}$  e/ou  $\text{N}$  [2,3], obtidos através da introdução de elementos intersticiais (carbono e ou nitrogênio) na liga base  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Essas novas fases apresentam excelentes propriedades intrínsecas: em comparação à fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , estas fases intersticiais apresentam uma temperatura de Curie mais elevada (400 e 470°C respectivamente); além disso, os seus campos anisotrópicos, em torno de 21 T, são mais que o dobro daquele da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (8 T), e a polarização de saturação de 1,54 T é equivalente a da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (1,60T). O potencial desta fase para o desenvolvimento de ímãs permanentes tem despertado o interesse de um grande número de pesquisadores pelo mundo.

A figura 7 ilustra o desenvolvimento do produto-energia máximo com o passar dos anos neste século. Pode-se perceber que o  $\text{BH}_{\text{máx}}$  tem uma evolução exponencial, com o seu valor praticamente dobrando a cada 12 anos. Seguindo essa tendência, conclui-se que os materiais magnéticos duros têm um potencial enorme a ser explorado, abrindo universos cada vez maiores de aplicação.

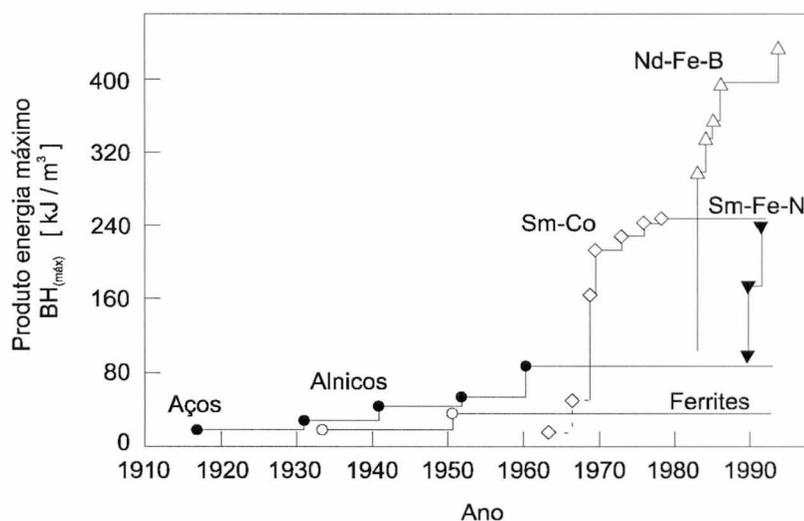


Figura 7: Evolução do produto-energia máximo [1]

## 2.4 Necessidades modernas

Todo ímã permanente aberto gera um campo magnético na direção contrária a sua magnetização, tendendo a desmagnetizá-lo. Este campo auto-desmagnetizante depende basicamente da geometria do ímã, sendo que formas alongadas e com magnetização na direção longitudinal são as mais favoráveis.

Devido à miniaturização crescente, formas de ímãs com geometria desfavorável, com respeito a campos auto-desmagnetizantes, são mais e mais empregadas, exigindo dessa forma coercividades cada vez mais elevadas para compensar essa deficiência oriunda da geometria. Assim como a coercividade, a remanência também desempenha um papel importante, pois o produto-energia máximo, que é uma medida da energia armazenada no ímã e ,também, um indicador de qualidade deste, depende diretamente desses dois fatores.

A diversificação dos campos de aplicação, exige dos ímãs permanentes a manutenção de suas propriedades em diversas condições; a temperatura é especialmente importante nesse sentido. Outro fator é a resistência à corrosão, pois os melhores ímãs atualmente são à base de terras raras, e essas têm alta afinidade com o oxigênio. Assim, um dos grandes desafios para a área de materiais magnéticos duros é o desenvolvimento de mecanismos que dificultem a corrosão dos materiais.

Por fim, como o mundo hoje em dia é uma economia globalizada, onde a concorrência é muito acirrada, necessita-se cada vez mais de matérias primas facilmente disponíveis e de baixo custo, que associadas com o emprego de novas tecnologias de processamento, possibilitem a construção de magnetos de preço atraente.

## CAPÍTULO 3

### A FASE MAGNÉTICA DURA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

#### 3.1 Introdução

A descoberta em 1983 dos ímãs à base de Nd-Fe-B [9,10] causou uma verdadeira revolução entre os fabricantes e pesquisadores de ímãs de alta performance, pois aliou boas propriedades magnéticas a custos razoáveis, já que pelo fato de ser uma liga rica em ferro possui custos de material bem menores do que os então usados ímãs de SmCo.

A fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [1] possui boas propriedades intrínsecas como polarização de saturação  $J_s = 1,6$  T e campo anisotrópico de 8 T. Entretanto, a temperatura de Curie apresenta um valor relativamente baixo, de 315 °C, o que é uma limitação tecnológica para certas aplicações onde é gerado bastante calor, como em certos motores elétricos.

A partir dos bons resultados obtidos com o Nd-Fe-B, intensas pesquisas se voltaram para as ligas à base de TR-Fe, especialmente as ligas  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ , pois estas apresentam o maior teor de ferro entre os compostos binários TR-Fe. O ferro é um material especialmente importante para aplicação em ímãs permanentes, devido basicamente à sua elevada polarização de saturação (2,15 T [6]) e ao seu custo baixo.

As ligas  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  possuem uma temperatura de Curie bem abaixo da do ferro, em torno de 100 °C. Esses baixos valores para a temperatura de Curie são consequência de uma redução das propriedades magnéticas na sub-rede do ferro, que é causada por uma menor distância entre os átomos desse elemento na fase  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ ,

quando comparado com a distância dos átomos no ferro puro [11]. Outro ponto negativo das ligas  $TR_2Fe_{17}$  é o fato de possuírem uma anisotropia magnetocristalina planar, o que inviabiliza a sua aplicação como ímã permanente.

Assim, iniciaram-se na década de 80 estudos com o intuito de melhorar as propriedades intrínsecas de ligas à base de  $TR_2Fe_{17}$ . Uma estratégia pensada foi a introdução de elementos intersticiais, visando uma alteração dos parâmetros de rede e conseqüentemente uma possível melhora das propriedades magnéticas.

Para a modificação intersticial, é necessário o emprego de átomos que cabem na rede, e para ocupar os interstícios de ligas TR-MT, o átomo deve ter raio menor do que  $1\text{Å}$  [12]. Desta forma, restam os elementos H, B, C, N, O e F; oxigênio e flúor, devido à alta eletronegatividade, tendem a decompor o material; boro e carbono podem ser introduzidos na liga fundida, mas o boro é muito difícil de ser introduzido em ligas pré-existentes, com reações à baixa temperatura; restam hidrogênio, carbono e nitrogênio.

O primeiro trabalho publicado foi de Block e Jeitschko [13], sobre introdução de C na liga  $La_2Mn_{17}$ . Com o aparecimento de novos trabalhos, verificou-se que o carbono provoca um aumento na temperatura de Curie, e uma mudança na anisotropia magnetocristalina de planar para uniaxial. Higano et al. [14] publicaram o primeiro trabalho sobre a introdução de nitrogênio em ligas TR-MT, inclusive o  $Sm_2Fe_{17}$ , mas os autores não mencionaram nada a respeito da introdução do nitrogênio intersticial, nem sobre a mudança da anisotropia, de planar para uniaxial. Estudos com hidrogênio revelaram uma melhora nas propriedades magnéticas, mas não tão profunda como ocorre para o C ou N, e a anisotropia magnetocristalina permanece planar [15].

Em 1990, Coey e Sun [2] anunciaram uma nova fase magnética, o  $Sm_2Fe_{17}N_3$ . Essa nova fase, obtida através da reação gás-sólido entre  $Sm_2Fe_{17}$  e  $N_2$ , possui propriedades intrínsecas comparáveis ou até superiores às do  $NdFeB$ , o melhor ímã permanente disponível [1]. A tabela 2 lista as propriedades intrínsecas de algumas fases à base de TR-Fe. Pode-se perceber que o composto  $Sm_2Fe_{17}N_3$  possui valores de destaque.

Tabela 2: Propriedades intrínsecas de diversos materiais magnéticos

 $T_c$  - Temperatura de Curie;  $J_s$  - Polarização de saturação; $\mu_0 H_A$  - Campo anisotrópico.

Composto	$T_c$ [°C]	$J_s$ [T]	$\mu_0 H_A$ [T]
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> [16]	450	0,38	1,7
SmCo <sub>5</sub> [17]	727	1,14	35
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> [17]	920	1,25	6,5
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B [17]	315	1,6	9
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> [18]	115	1,05	anis. planar
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> H <sub>2</sub> [18]	253	1,35	anis. planar
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> C <sub>3</sub> [18]	395	1,45	16
<b>Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> [18]</b>	<b>475</b>	<b>1,55</b>	<b>22</b>
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ga <sub>2</sub> C <sub>2</sub> [18]	362	1,05	13

Para se obter um ímã permanente de alta performance é necessário aliar as boas propriedades intrínsecas a uma microestrutura adequada, atingindo-se então as propriedades extrínsecas que são usadas como parâmetro nos projetos de aplicação. Devido à baixa velocidade de difusão do nitrogênio no Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, a introdução deste elemento intersticial deve ser procedida com o material na forma de pó, para se ter tempos de tratamento razoáveis. Entretanto, o pó de Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> não pode ser densificado via sinterização, como a grande maioria dos ímãs permanentes em uso hoje, pois ocorre a decomposição do material em ferro alfa e nitreto de samário a temperaturas acima de 600 °C [4]. Assim, outros métodos de consolidação são usados para se obter o ímã permanente, como “polymer-bonding” e “metal-bonding”.

### 3.2 Produção da liga Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>

A liga Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> pode ser obtida através de fusão em atmosfera controlada dos dois elementos constituintes, usando-se normalmente o gás argônio para a proteção, já que o samário possui uma alta afinidade por oxigênio. A figura 8 ilustra o diagrama de fases para os compostos binários de Fe-Sm.

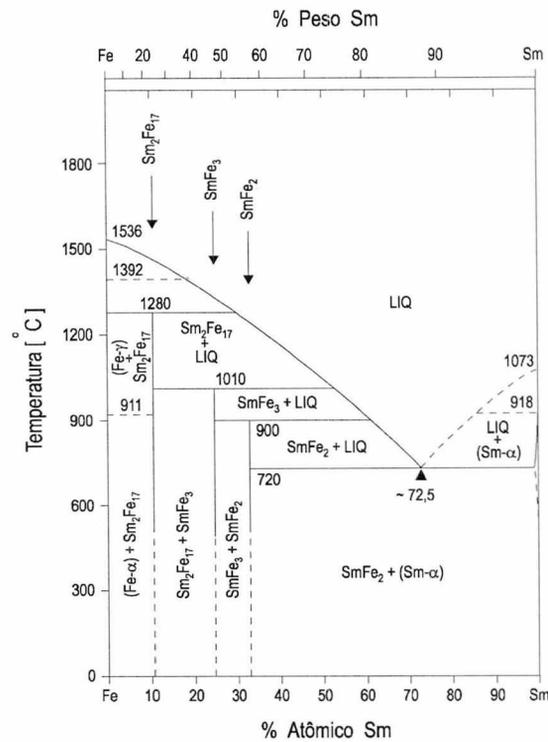


Figura 8: Diagrama de fases Fe-Sm, redesenhado de Kubaschewski [19]

Pelo fato do samário possuir uma alta pressão de vapor, normalmente é colocada uma quantidade um pouco acima do valor estequiométrico deste elemento para garantir que todo o ferro se combinará, pois caso sobre ferro alfa livre no composto a coercividade estará comprometida, pois sendo o ferro um material magneticamente mole, a sua presença será um ponto de nucleação de domínios reversos.

Devido à fusão incongruente dos elementos constituintes, o material solidificado é normalmente composto por quatro fases: Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, Fe-α, SmFe<sub>2</sub> e SmFe<sub>3</sub>. Assim, um tratamento de homogeneização é necessário para se obter o material monofásico. Esses tratamentos são feitos sob atmosfera de argônio ou vácuo, a temperaturas de cerca de 1000 °C e com longos tempos de recozimento (geralmente mais de 3 dias). Alguns autores [20,21,22] publicaram trabalhos sugerindo o uso de elementos substitucionais como Nb, Ti, Ni, Al e V com a finalidade de reduzir a quantidade de dendritas de ferro alfa presentes na estrutura recém solidificada, diminuindo ou até mesmo eliminando a necessidade de tratamentos de homogeneização da liga.

Técnicas alternativas, como solidificação rápida e “mechanical alloying” também são empregadas na produção de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , com o objetivo de se obter uma microestrutura mais homogênea.

### 3.3 Cominuição a pó

Conforme já mencionado anteriormente, o nitrogênio possui baixas velocidades de difusão no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  para temperaturas moderadas. Este fator implica na necessidade de se ter o material com um pequeno tamanho de partícula para que os tempos de nitretação sejam razoáveis, pois o material deve estar completamente nitretado para que possa apresentar boas propriedades magnéticas.

A quebra e moagem é o método mais antigo para a obtenção de um material particulado usado na metalurgia do pó. No caso dos ímãs permanentes à base de terras raras, um cuidado especial deve ser observado nessa fase do processamento, devido à alta afinidade destes elementos com oxigênio. Assim, a moagem é normalmente conduzida sob atmosferas controladas, dentro de “glove boxes” ou então com moagem a úmido sob tolueno ou ciclo-hexano.

Um processo alternativo para o obtenção do pó é a decrepitação por hidrogênio, também conhecida por técnica HD, devido ao seu nome original em inglês (hydrogen decrepitation). Tal técnica foi desenvolvida no final da década de 70 por Harris et al. [23], e se vale do princípio que os compostos intermetálicos à base de terra rara geralmente absorvem grandes quantidades de hidrogênio quando expostos a uma atmosfera rica neste gás, resultando numa forte expansão volumétrica e, em certos casos, provocando o trincamento e quebra do material (decrepitação).

Hoje em dia a técnica HD é bastante empregada por várias empresas do mundo inteiro, para o processamento de ímãs à base de Nd-Fe-B [24]. Estudos [24] mostram que o emprego da técnica HD pode gerar significativas economias no processamento de ímãs de Nd-Fe-B (figura 9).

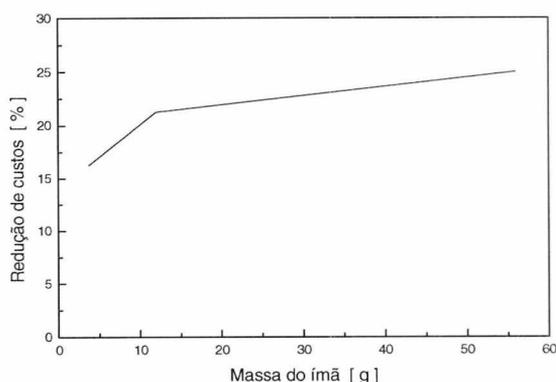


Figura 9: Economia em função da massa do ímã gerada pelo emprego da técnica HD em ímãs de Nd-Fe-B (redesenhado de [24])

Além de vantagens econômicas, o processo HD também apresenta algumas vantagens técnicas em relação à moagem convencional, como [25]:

- dificuldades na quebra inicial de lingotes podem ser contornadas;
- a predominância de fraturas intergranulares aumentam a proporção de monocristais;
- as partículas HD são bastante frágeis e, portanto, ideais para moagem posterior;
- as superfícies limpas geradas no processo HD são ideais para tratamentos subsequentes, como nitretação e sinterização;
- controlando as condições de hidrogenação, pode-se ter um controle do tamanho e forma de distribuição do tamanho das partículas resultantes;
- com o emprego de hidrogênio puro e seco, a adsorção de oxigênio e água durante a quebra das partículas pode ser reduzida ao mínimo.

Como desvantagens do processo, pode-se citar um maior investimento inicial e, também, a limitação no tamanho dos ímãs sinterizados, pois para compactados a verde muito grandes pode-se ter problemas durante a etapa de retirada do hidrogênio.

Vários fatores contribuem com a eficiência do processo. Entre eles, o estado superficial do material, como ausência de sujeiras, oxidações e gases adsorvidos, desempenham papel fundamental, assim como em outras reações gás-sólido. As

variáveis que podem ser testadas no processamento são i - pressão de hidrogênio, ii - ciclagem de pressão, iii - ciclagem de temperatura e iv - agitação in-situ [25].

Com o descobrimento da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , uma nova frente de aplicação surgiu para a técnica HD. Apesar de estudos anteriores [26,27] já terem sido feitos para ligas do tipo  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ , são poucos os trabalhos sobre o uso da técnica HD para a liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .

A liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  não absorve hidrogênio a temperatura ambiente, necessitando de uma ativação térmica para que a reação comece. A figura 10 mostra uma curva feita com um analisador TPA [28], onde se tem a pressão de hidrogênio em função da temperatura num reator com  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .

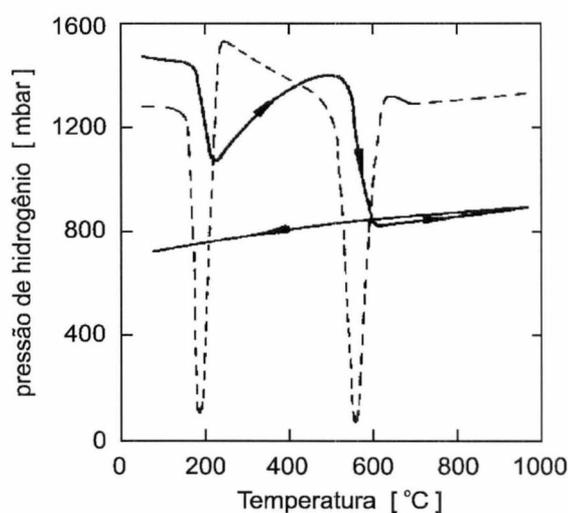


Figura 10: Curva TPA para  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  sob hidrogênio, aquecido a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  [29]

( $\rightarrow$ ) aquecimento; ( $\leftarrow$ ) resfriamento; (- -)  $dp/dT$

A curva indica que a absorção de hidrogênio se inicia próximo da temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . Continuando o aquecimento, ocorre o desprendimento de hidrogênio até que por volta de  $550^\circ\text{C}$  ocorre uma nova absorção, correspondente à decomposição da liga em hidreto de samário e ferro alfa. Esta decomposição será melhor analisada no item 3.5.4, que trata do processo HDDR.

Assim, para que ocorra a hidrogenação do material, e conseqüentemente, a decrepitação, deve-se primeiramente aquecer o material. Entretanto, as fases ricas em samário,  $\text{SmFe}_2$  e  $\text{SmFe}_3$  podem absorver hidrogênio mesmo a temperatura ambiente [30,31], e devido à interface coerente entre essas fases e a fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , pode ocorrer a decrepitação desta última à temperatura ambiente se houver quantidade suficiente de fases ricas em samário presentes na liga. Uma vez que a decrepitação inicia, o processo é auto-sustentável, desde que se tenha suprimento de hidrogênio, e continua até que o tamanho de partícula seja tal que não precise mais de trincamento para a relaxação das tensões causadas na rede. A figura 11 ilustra a liga base  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  e as trincas que se originam devido à decrepitação.

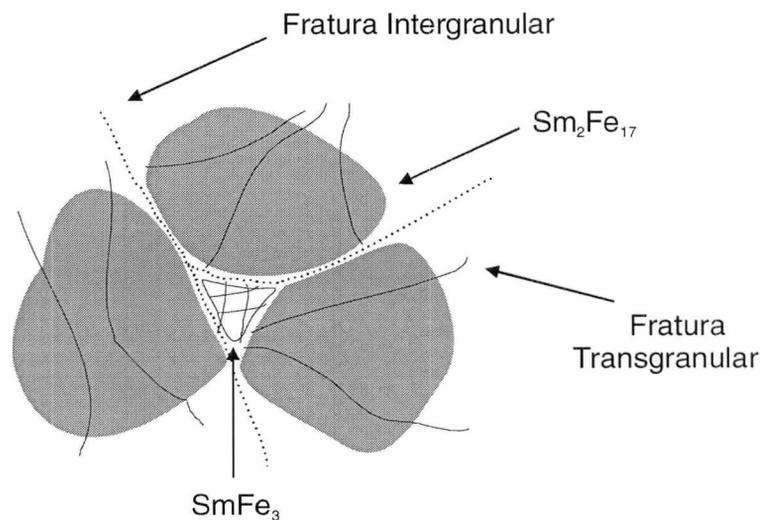


Figura 11: Trincas de decrepitação na liga base  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [32]

### 3.4 Nitretação

A nitretação é um processo amplamente utilizado na ciência hoje em dia, principalmente em aplicações na engenharia, como o tratamento de superfícies. No caso da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , a nitretação tem o objetivo de transformar a liga base  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  em uma fase com boas propriedades magnéticas, tornando-a passível de utilização no fabrico de ímãs permanentes de alta performance.

A liga base  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  sofre as seguintes mudanças após a nitretação [2]:

- Temperatura de Curie: de  $115^\circ\text{C}$  para  $475^\circ\text{C}$ ;
- Polarização de saturação: de 1,00 T para 1,55T;
- Anisotropia magnetocristalina: de planar para uniaxial.

Estas mudanças drásticas são causadas pela presença do átomo de nitrogênio nos interstícios da liga base, ocupando os interstícios octaédricos desse composto (posições 9e - figura 12). Normalmente, mesmo no estado saturado, nem todas as posições 9e ficam ocupadas, sendo essa a origem da fórmula  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ , onde  $\delta$  corresponde às posições não ocupadas.

Devido à nitretação, o material sofre uma expansão volumétrica de cerca de 6% [2], o que faz com que a temperatura de Curie aumente significativamente, e conseqüentemente, a magnetização do material também aumente [12].

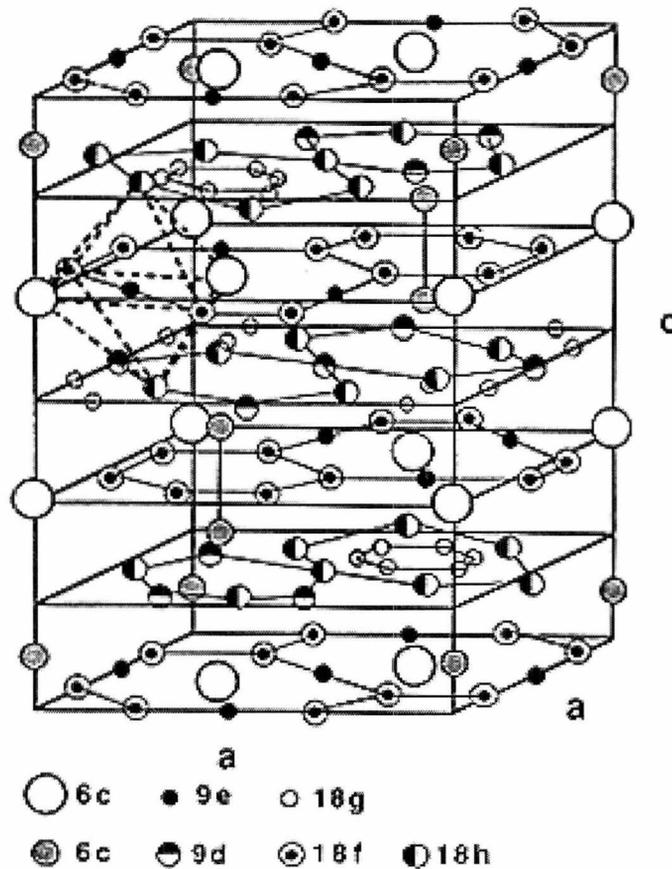


Figura 12: Célula unitária do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  [12]

Outro efeito é a mudança do campo cristalino do material que a presença de átomos de nitrogênio causa. Devido ao forte gradiente de campo elétrico na camada 4f dos átomos de Samário, a anisotropia muda de planar para uniaxial, fazendo com que o campo anisotrópico da fase fique em cerca de 21T [12].

A reação de nitretação pode ocorrer na forma gasosa, líquida ou mais recentemente através de plasma [33]. A equação pode ser escrita da seguinte forma:



onde x pode variar de 0 até 3, na saturação ideal.

No caso da nitretação gasosa, vários fatores influenciam o processo, como limpeza superficial das partículas, pressão de gás, tamanho e distribuição do tamanho de partículas, temperatura e tempo de nitretação.

A limpeza superficial desempenha o papel de facilitar a adsorção de nitrogênio na superfície para a posterior difusão no material; a pressão de gás influencia no sentido de se oferecer uma maior energia ao sistema, com uma maior pressão de gás.

O tamanho e distribuição de tamanho de partículas são fundamentais, pois eles vão determinar a distância a ser percorrida na difusão e, conseqüentemente, determinarão os outros parâmetros do processo, principalmente temperatura e tempo de nitretação. Assim, deve-se evitar que o tamanho de partículas seja muito grande, para evitar nitretações muito longas, pois o coeficiente de difusão do nitrogênio no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  é muito baixo, com  $D_0$  da ordem de  $1,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  [34]. Por outro lado, tamanhos muito pequenos implicam em aumento do teor de oxigênio no pó [35], o que pode provocar a oxidação e comprometer irremediavelmente as propriedades magnéticas do material.

A temperatura e o tempo de nitretação são variáveis do processo que têm limitação na liberdade de escolha, pois a fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  é um composto meta-estável e se decompõe em SmN e Fe- $\alpha$  para temperaturas acima de um valor crítico, geralmente cerca de 600°C [4] ou mesmo em temperaturas inferiores, se o tempo de nitretação for muito longo [12]. A figura 13 mostra um modelo de nomógrafo retirado da literatura [12], onde é feita uma correlação entre o tamanho médio de partículas, a temperatura de nitretação e o tempo necessário para 90% de saturação de nitrogênio

em  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Para se evitar a decomposição da liga, as linhas que unem os três parâmetros devem se situar abaixo do ponto negro.

Segundo a figura 13, tomando-se como exemplo a linha tracejada que une o tamanho médio de partículas de  $20\mu\text{m}$  à temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , seria necessário um tempo de nitretação de aproximadamente 2 dias para 90% de saturação.

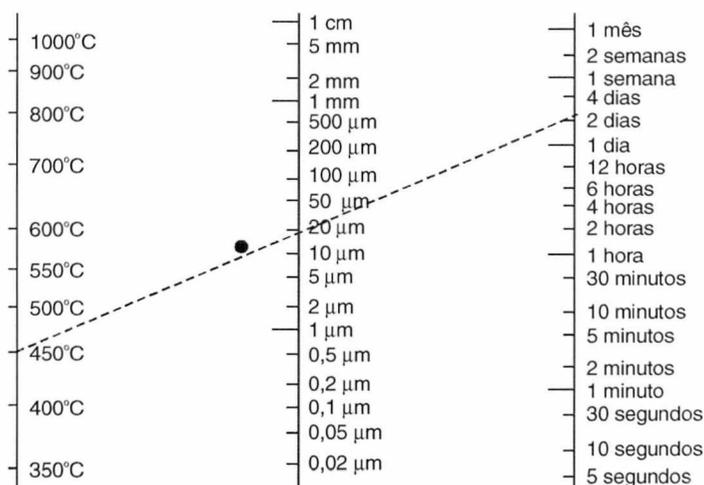


Figura 13: Nomógrafo para 90% de nitretação de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [12]

### 3.5 Técnicas para endurecimento magnético

A qualidade de um ímã permanente depende, basicamente, de dois fatores: boas propriedades intrínsecas e uma microestrutura adequada. Assim, o fato da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  possuir excelentes propriedades intrínsecas não significa que um ímã produzido com este material será de boa qualidade, pois de acordo com a microestrutura o ímã resultante poderá inclusive apresentar características de um material magneticamente mole.

Várias técnicas podem ser empregadas visando a adequação da microestrutura do material à finalidade que se presta. No caso da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  as técnicas mais importantes em estudo hoje em são: solidificação rápida ou "melt spinning", consolidação por zinco ("zinc bonding"), processo HDDR e pós-moagem do pó

nitretado. Nos itens a seguir, será feita uma breve exploração sobre cada uma dessas técnicas.

### 3.5.1 Pós-moagem

A diminuição do tamanho de partícula como forma de aumentar a coercividade já é bastante conhecida e empregada no processamento de materiais magnéticos. Reduzindo-se o tamanho de partícula, confina-se regiões com domínios reversos a pequenas frações do material, limitando seu efeito nocivo à partícula. No caso da ferrite de bário, a coercividade pode aumentar de 0,01 T para 0,3 T, diminuindo-se o tamanho de partícula de 100 para 1  $\mu\text{m}$  [6].

Entretanto, para ligas que possuem alta afinidade com oxigênio, como as ligas à base de terra rara, diminuindo-se o tamanho de partícula promove-se um aumento do teor de oxigênio adsorvido, e caso não tenha uma atmosfera bem controlada, pode ocorrer a oxidação do material e, conseqüentemente, a deterioração das propriedades magnéticas. No caso do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , que necessita de nitretação a temperaturas da ordem de 500°C para obter a fase, a presença de oxigênio é especialmente problemática. Assim, uma forma de evitar este risco é proceder a moagem após a nitretação, com a vantagem adicional de se isolar regiões do material que não foram completamente saturadas, como o centro de partículas maiores. A figura 14 mostra os resultados obtidos por Kobayashi et al [36], ilustrando, também, o que acontece com a moagem.

Percebe-se que a coercividade aumenta até aproximadamente 1 T para tamanhos de partícula da ordem de 1  $\mu\text{m}$ . Valores de até 1,5 T foram reportados por Wendhausen et al [35].

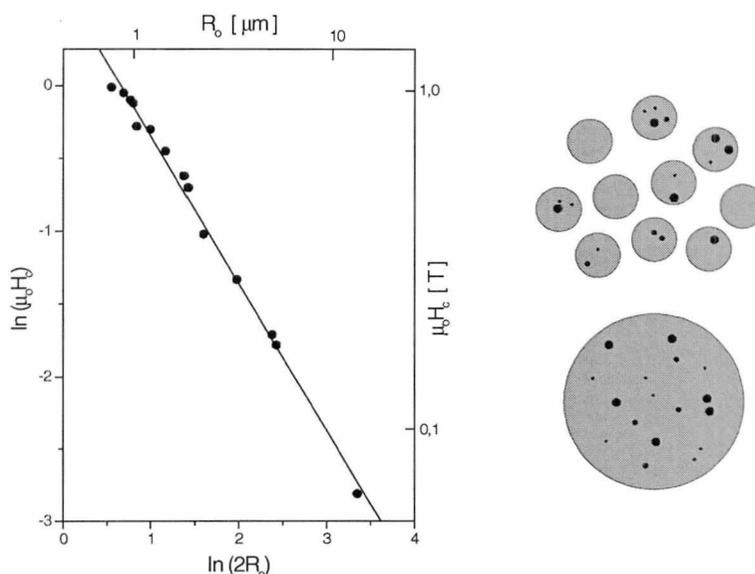


Figura 14: Coercividade em função do tamanho de partícula para  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  [36]

### 3.5.2 Solidificação rápida ("melt spinning")

A técnica de solidificação rápida consiste em despejar um jato de liga fundida sobre uma roda girante de cobre, resfriada por água. Este processo faz com que a liga se solidifique com uma taxa de resfriamento muito elevada, de até cerca de  $10^6$  °C/s [37]. Essas taxas de resfriamento permitem que materiais com solidificação incongruente adquiram uma microestrutura mais homogênea.

Em 1984, Croat e Herbst empregaram pela primeira vez esta técnica em ímãs permanentes, para o desenvolvimento de ímãs de Nd-Fe-B. As vantagens deste tipo de solidificação são a ausência de ferro alfa livre na liga, que compromete a coercividade, e uma microestrutura com grão muito finos, da ordem de 50 nm [37]. Como desvantagem, pode-se citar o fato de que a fita resultante é magneticamente isotrópica, implicando numa menor magnetização.

Estudos feitos com a liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  reportam coercividade  $\mu_0H_c = 2,1$  T, com  $BH_{\text{máx}}$  de cerca de  $65,5$  kJ/m<sup>3</sup> [38].

### 3.5.3 Consolidação por zinco ("zinc bonding")

Nos ímãs à base de Nd-Fe-B, a fase rica em neodímio possibilita a sinterização com fase líquida, e quando esta se solidifica, serve como desacoplamento magnético da fase  $\phi$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), que contribui no endurecimento magnético do material, devido à eliminação de pontos de nucleação de domínios reversos na superfície dos grãos.

Visando promover um efeito semelhante na fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , começou-se a estudar a utilização de metais de baixo ponto de fusão para a consolidação do pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , imitando-se uma sinterização com fase líquida. O emprego de metais com baixo ponto de fusão, se fez necessário devido à decomposição da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  para temperaturas da ordem de  $600^\circ\text{C}$ .

Em 1991 Otani et al [39] reportaram os primeiros resultados positivos destes estudos. Através de uma mistura de pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  e pó de zinco, compactação e tratamento térmico próximo à temperatura de fusão do zinco ( $419^\circ\text{C}$ ), observou-se um aumento na coercividade. Otimizando-se o processo, foram reportadas coercividades de até  $\mu_0H = 2,2 \text{ T}$  [40,41,42].

Entretanto, a consolidação por zinco também tem desvantagens. A principal delas reside no fato de que o zinco, sendo paramagnético, não contribui para a magnetização do material, resultando em baixos valores de remanência.

### 3.5.4 Processo HDDR

Em 1989, Takeshita e Nakayama [43] publicaram um artigo reportando que o tratamento com hidrogênio de Nd-Fe-B a temperaturas da ordem de  $800^\circ\text{C}$ , e posterior retirada do hidrogênio sob vácuo, produzia pós isotrópicos coercitivos, com uma microestrutura composta por grãos muito finos, abaixo de  $1\mu\text{m}$ . Este fenômeno foi interpretado por McGuinness et al [44,45] como um processo que eles chamaram de

hidrogenação-decomposição-desorção-recombinação, ou simplesmente HDDR, devido ao seu nome original em inglês (“hydrogenation-disproportionation-desorption-reduction”). A figura 15 ilustra esquematicamente o que ocorre durante o processo HDDR.

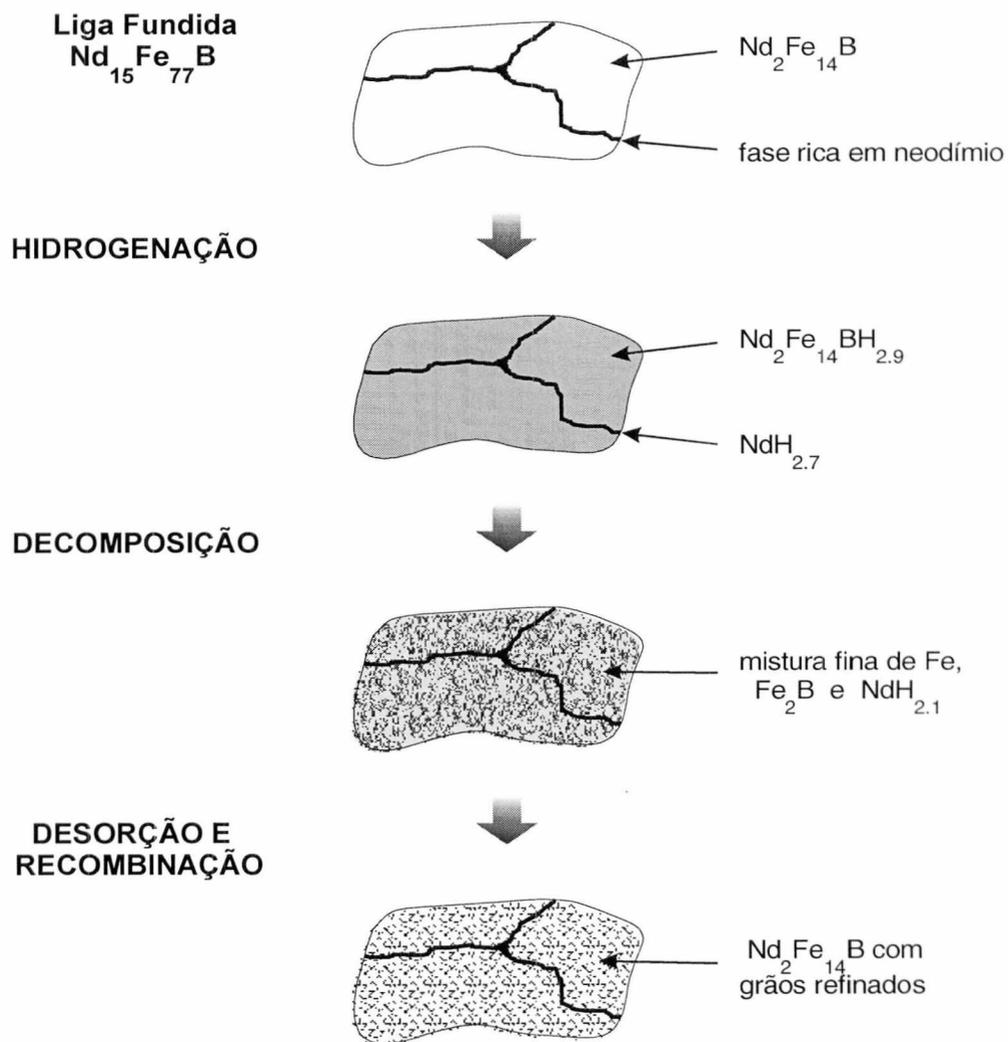


Figura 15: Representação esquemática do processo HDDR (adaptado de [37])

Com o aquecimento sob hidrogênio, a liga base se decompõe, formando uma fina mistura de Fe, hidreto de neodímio ( $\text{NdH}_{2,1}$ ) e  $\text{Fe}_2\text{B}$ . O material decomposto, quando exposto a temperaturas da ordem de  $800^\circ\text{C}$  e sob vácuo, libera o hidrogênio, recombina-se na fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , mas agora com grãos muito finos, o que proporciona o endurecimento magnético.

O pó HDDR, apesar de ter elevada coercividade, apresenta apenas um  $\text{BH}_{\text{máx}}$  moderado, devido à sua natureza isotrópica, que resulta em baixa remanência. Alguns trabalhos [46,47,48] mostram que a adição de certos elementos, como Zr, Hf ou Ga, proporcionam a obtenção de pós HDDR anisotrópicos.

Com o aparecimento da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , um novo campo de aplicação apareceu para o processo HDDR. O primeiro trabalho foi de Sugimoto et al [49], que reportaram um valor de coercividade de 0,9 T para pós com tamanho de partícula inferior a  $63\mu\text{m}$ . Zhou et al [50] realizaram um estudo avaliando a influência do campo magnético empregado na medição, e reportaram um aumento de 0,8 T para 1,6 T quando o campo de medição é aumentado de 1,4 para 17 T.

Christodoulou et al [51] reportaram um valor de 0,8 T; Wendhausen et al [29] reportaram um valor de 1,7 T. A diferença de resultados entre os dois trabalhos deve-se ao fato que o primeiro empregou um campo de medição de 1,5 T, enquanto que o segundo empregou um campo de 8,0 T. Outro fator importante é que na referência [51] o pó nitretado apresentou  $\text{Fe-}\alpha$ , evidenciado nos difratogramas de raios-x.

Dempsey et al [52] reportaram valores de até 2,8 T para pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  moído antes do processo HDDR, com adição de pó de samário para compensar a evaporação que ocorre durante a recombinação de liga (cerca de  $750^\circ\text{C}$ ). A explicação para o aumento da coercividade está no fato que partículas maiores apresentam grãos maiores no centro, pois é a primeira parte do material a se recombinar, e assim possibilita o coalescimento dos grãos.

A figura 16 mostra a coercividade em função da temperatura de recombinação [29]. Pode-se perceber que a coercividade apresenta um máximo entre  $750$  e  $850^\circ\text{C}$ , caindo bruscamente a partir de então. Tal fenômeno acontece porque, para baixas temperaturas, nem todo o material está recombinado; por outro lado, para temperaturas muito elevadas, após a recombinação começa a ocorrer o crescimento do tamanho de grão, comprometendo novamente a coercividade.

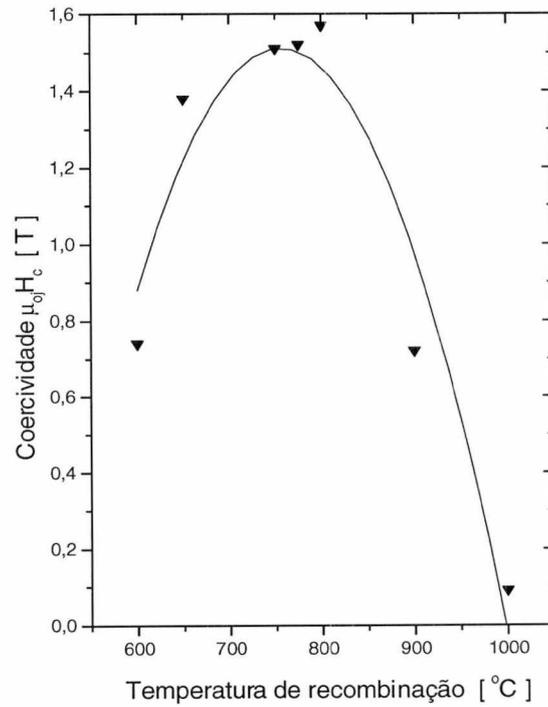


Figura 16: Coercividade em função da temperatura de recombinação, para pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  HDDR [29]

## CAPÍTULO 4

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1 Processamento do material

##### 4.1.1 Liga utilizada

A matéria-prima utilizada nos experimentos foi a liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , já sob a forma de lingotes, proveniente de duas fontes diferentes: um lingote comercial, produzido pela empresa Elektrometallurgie Nürnberg - Alemanha, e um lingote produzido sob condições de laboratório, obtido junto à Technische Universität Dresden - Alemanha.

A análise das ligas é apresentada no capítulo 5 – Resultados e Discussão.

##### 4.1.2 Reator experimental

O reator experimental utilizado serviu tanto para a hidrogenação como para a nitretação do material. A figura 17 apresenta um esquema do reator, e a figura 18 uma fotografia do mesmo.

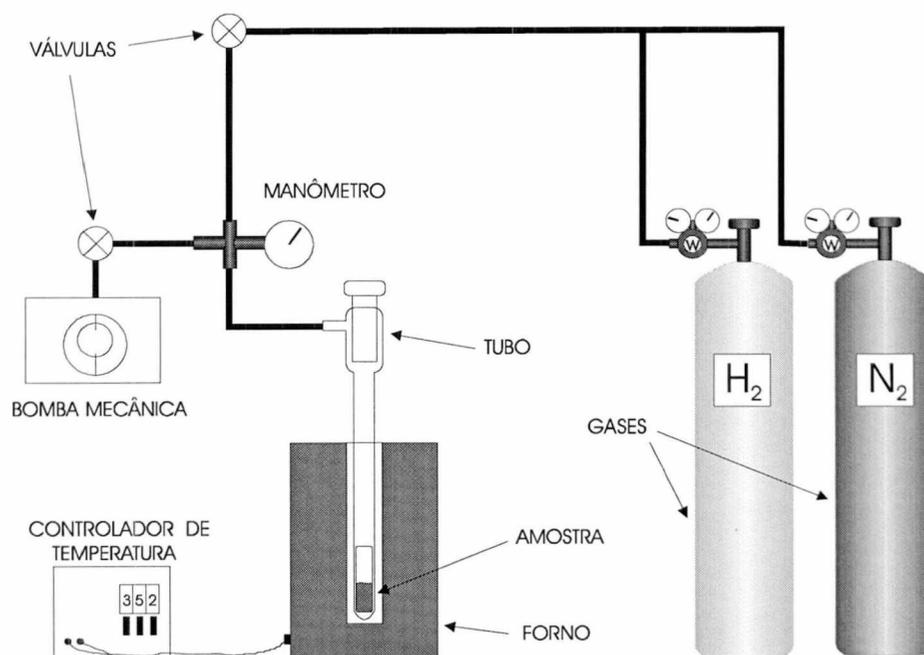


Figura 17: Esquema do reator experimental

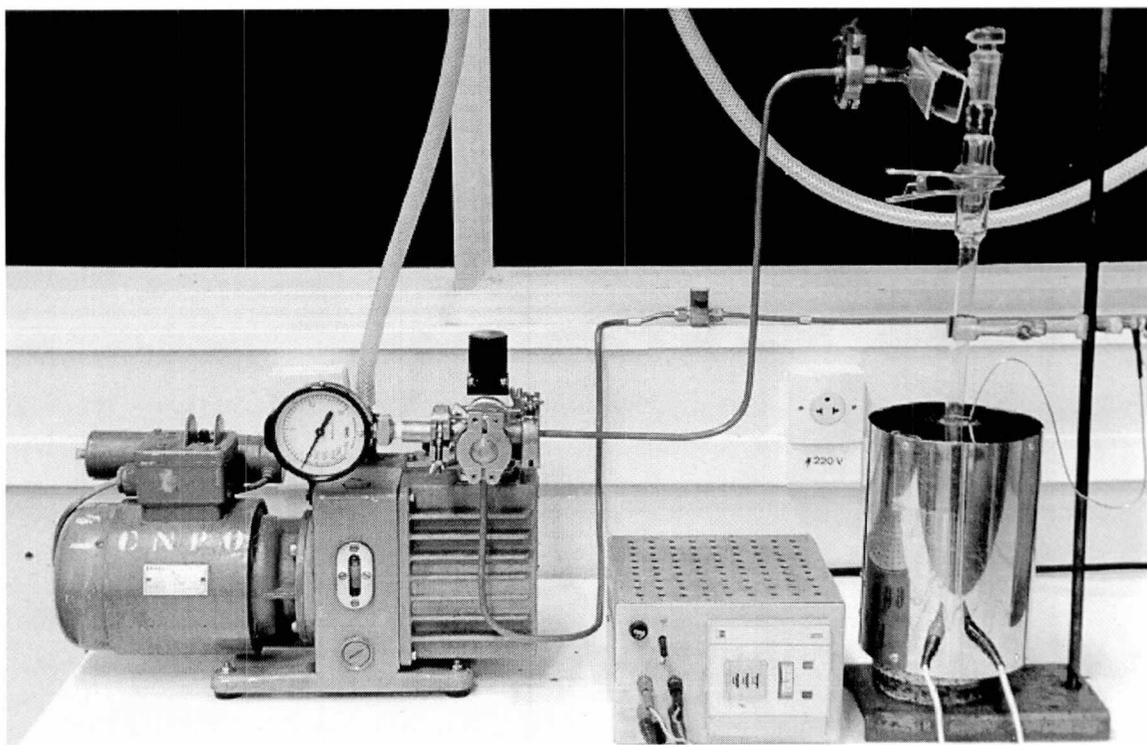


Figura 18: Fotografia do dispositivo experimental

Como pode ser percebido, é um sistema simples, que empregou somente a estrutura presente no laboratório quando da sua construção. O forno utilizado foi de construção própria, permitindo alcançar temperaturas de até 770°C, com variação de  $\pm 5^\circ\text{C}$  nesta temperatura, e variação de  $\pm 2^\circ\text{C}$  na temperatura de 450 °C. A temperatura máxima de operação acabou sendo uma limitação do trabalho nos ensaios de recombinação do processo HDDR, visto que para se avaliar a influência desta seria necessário atingir temperaturas mais elevadas, até cerca de 1000°C.

Os gases usados foram fornecidos pela White Martins, e suas características são as seguintes:

- \* Hidrogênio 5.0 analítico - pureza mínima de 99,999%,  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm,  $\text{O}_2 < 1$  ppm;
- \* Nitrogênio 5.0 analítico - pureza mínima de 99,999%,  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm,  $\text{O}_2 < 1$  ppm.

#### 4.1.3 Processamento do material

##### 4.1.3.1 Processo HD

Para submeter o material ao tratamento HD, pedaços da liga fundida, previamente limpa com escova de aço para remover eventuais oxidações e sujeiras, foram quebrados até um diâmetro de cerca de 0,5 cm e colocados no reator com cargas de até 30g de material.

Com o material no reator, era feito vácuo com bomba mecânica, atingindo-se uma pressão de  $8 \times 10^{-3}$  Torr. Introduzia-se hidrogênio a uma pressão de 0,9 bar e mantinha-se durante o tempo necessário.

Ao fim do ensaio, o material era retirado do reator e encaminhado para a moagem manual sob tolueno. A moagem feita era leve e rápida, usando-se um almofariz com pistilo e pequena pressão no bastão, com a finalidade de separar as partículas já quebradas. O pó resultante era peneirado a seco de modo a garantir um tamanho de partículas menor que  $38\mu\text{m}$  e armazenado em vidros com tolueno.

#### 4.1.3.2 Processo HDDR

Para o processo HDDR cargas de pó de até 2g eram colocadas numa barca de aço inox, que era introduzida na câmara do reator. Primeiramente era feito vácuo por 1 hora com bomba mecânica ( $p=8 \times 10^{-3}$  Torr). Seguia-se um aquecimento lento até 400°C, pois entre 180 e 350°C ocorre o desprendimento do hidrogênio absorvido pelo material durante o processo HD, e como a reação de liberação de hidrogênio procede de maneira rápida e brusca, o aquecimento deve ser lento para evitar o levantamento do pó.

Atingida a temperatura de 400°C, o reator era preenchido com hidrogênio até a pressão de 0,8 bar, programado para a temperatura de decomposição e mantido nesta durante o tempo desejado. Seguia-se a etapa de desorção e recombinação. Para tanto, o reator era novamente bombeado e sua temperatura programada para o valor adequado, com uma taxa de aquecimento entre 10 e 20°C por minuto. Ao se atingir a temperatura desejada, era deixado o tempo necessário, e após o tubo era resfriado ao ar ou encaminhado diretamente para a nitretação.

#### 4.1.3.3 Nitretação

Para a nitretação cargas de pó de até 2g eram introduzidas em uma barca de vidro ou aço inox, que por sua vez era introduzida na câmara do reator. Procedia-se o bombeamento mecânico e aquecimento lento sob vácuo até 400°C, pelo mesmo motivo exposto no item anterior. Algumas amostras, provenientes do processo HDDR, já eram nitretadas diretamente após esse tratamento, dispensando o aquecimento inicial.

Na temperatura de 400°C era introduzido nitrogênio na câmara do reator a uma pressão de 0,9 bar. O reator era então programado para a temperatura de nitretação desejada e quando atingida esta, mantido durante o tempo necessário.

#### 4.1.3.4 Pós-moagem

Os ensaios de moagem do material após a nitretação (pós-moagem), foram feitos em um moinho vibratório de construção própria. O moinho consiste de uma haste que vibra na frequência de 30 Hz e que possui um tambor preso na extremidade, onde é colocado o pó a ser moído junto com esferas de aço (figura 19).

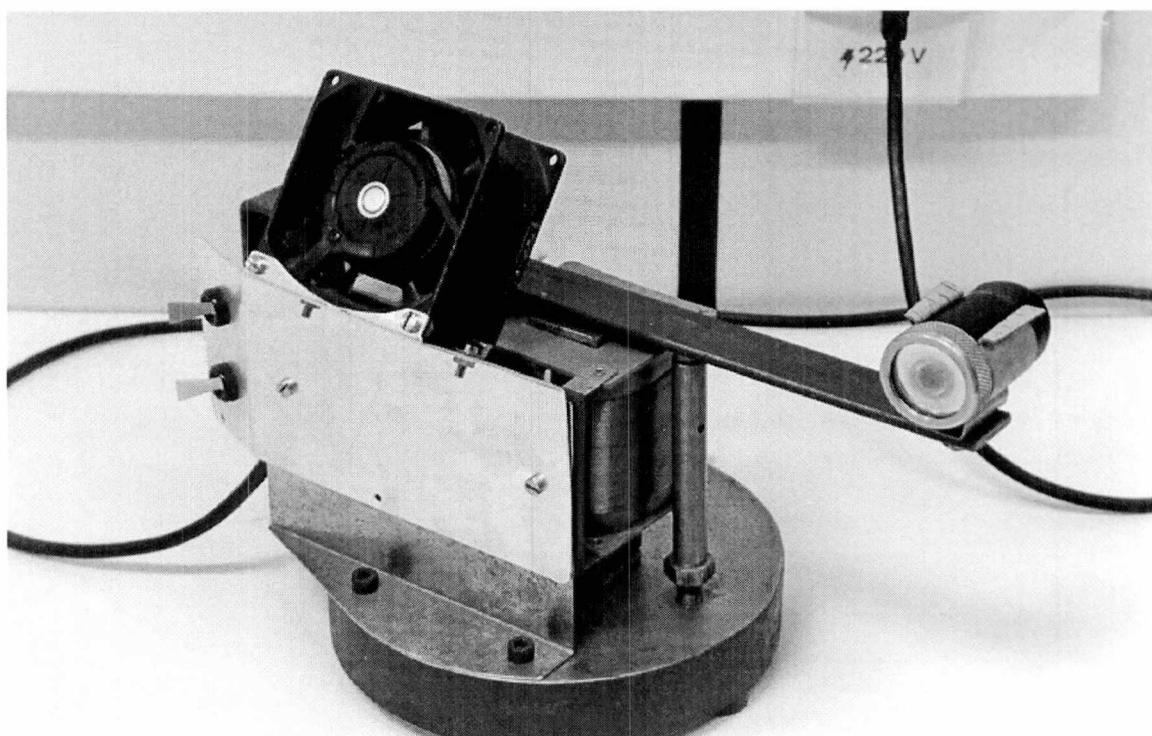


Figura 19: Moinho vibratório

## 4.2 Análises realizadas

### 4.2.1 Difractometria de raios-x

Os ensaios de raios-x são uma ferramenta muito importante no estudo de materiais magnéticos intersticiais. Os resultados da análise dão informações sobre as

fases presentes e o teor de gases absorvidos pelo material durante os diversos tratamentos.

As análises de raios-x foram feitas num difratômetro Philips X'pert MPD, com radiação de Cu-K $\alpha$ . As amostras de pó com tamanho de partícula menor do que 38 $\mu$ m eram preparadas de modo a formar uma fina camada sobre uma fita adesiva. As condições de ensaio foram as seguintes:

$2\theta$  = de 20 a 60°

passo = 0,02°

tempo por passo = 2s

#### 4.2.2 Medidas magnéticas

Os ensaios para avaliar as propriedades magnéticas das amostras foram feitos em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) da LDJ Electronics Inc., modelo 9600, com intensidade de campo de até 2T e precisão de  $\pm 1\%$ . A figura 20 é uma fotografia do equipamento.

As amostras para a análise foram feitas misturando-se o pó com resina do tipo epóxi, numa proporção de 4 partes de pó para 6 de resina. A mistura era então colocada num molde esférico com diâmetro de 4mm e alinhada num campo de 1,5T durante as 2 primeiras horas da cura. O tempo para a cura total da resina é 24 horas. As amostras esféricas possuem o conveniente de não necessitarem curvas de correção para o fator de forma, pois o fator de desmagnetização é de 1/3.

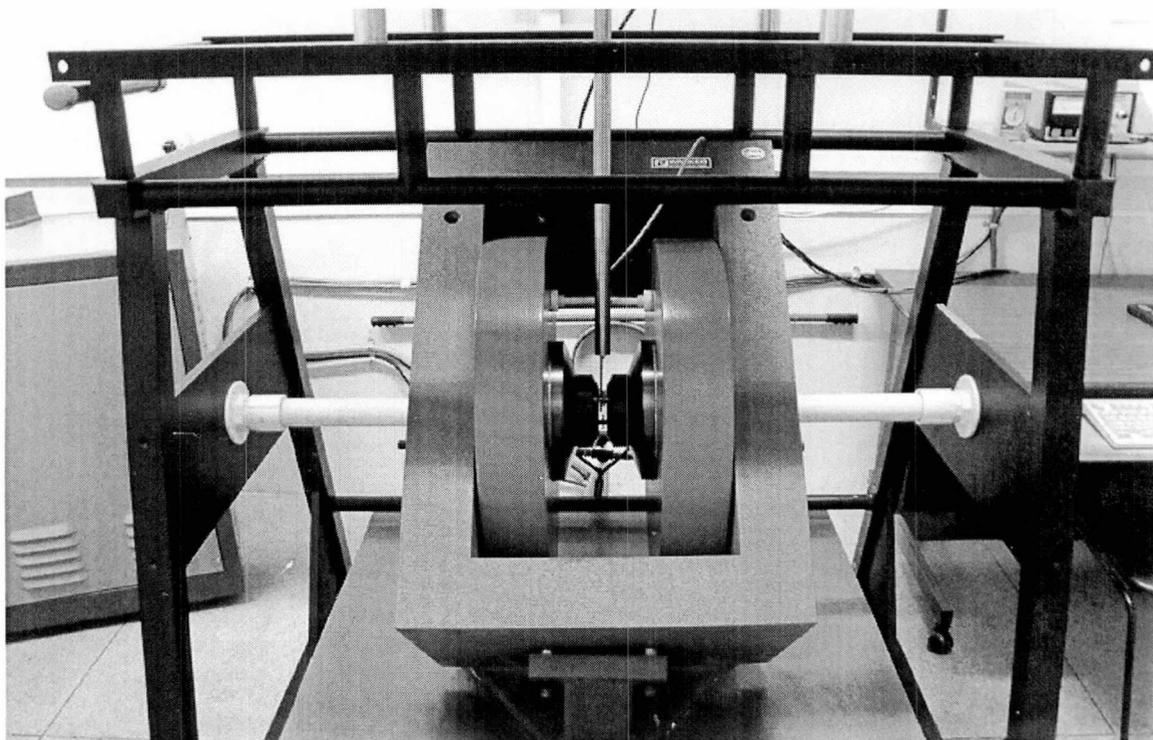


Figura 20: Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

#### 4.2.3 Metalografia

Para a análise da liga, pedaços desta foram embutidos em baquelite, lixados e polidos com diamante, sendo então analisadas no microscópio eletrônico com o efeito elétrons retro-espalhados (“back-scattering”).

Para a análise de pós, um mistura de 50% de pó com 50% de baquelite peneirado ( $TP < 38\mu\text{m}$ ) era feita e colocada na prensa de embutimento. A matriz era completada com baquelite até a altura desejada e efetuado o embutimento. Seguia-se o lixamento (lixas de grana 320, 400, 600 e 1000) e o polimento com diamante ( $6\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  e  $1/4\mu\text{m}$ ).

Para análise no MEV, a amostra sofria um recobrimento com ouro antes da análise. Para observação dos domínios magnéticos no MO, duas técnicas foram usadas:

- 1) **Técnica de Bitter:** esta técnica serve para a visualização de paredes de domínio. Uma suspensão aquosa de pó extremamente fino de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é colocada no corpo de prova polido; as partículas tendem a se concentrar nas regiões de fronteira entre os domínios (paredes), pois um pequeno dipolo magnético é formado ali. Assim, revela-se a estrutura de domínios do material.
  
- 2) **Efeito Kerr:** o efeito Kerr é a rotação do plano de polarização de luz polarizada quando refletida de um corpo magnetizado. Assim, domínios diferentes dão respostas diferentes para a luz polarizada, e com um analisador devidamente posicionado podemos ver regiões claras e escuras no material, correspondentes aos diferentes domínios.

#### 4.2.4 Medição do tamanho de partícula

A medição do tamanho de partícula foi feita através da técnica de espalhamento de luz. Amostras de pó eram misturadas com álcool de modo a formar uma suspensão, que era colocada em ultra-som durante 15 minutos para promover a separação das partículas. Introduzia-se essa suspensão em um aparelho Sympatec Helos, que emprega difração de luz de um laser He-Ne para mensuração do tamanho de partícula.

#### 4.2.5 Medição de massa

Durante os vários tratamentos do material com gás, uma variável importante foi a variação de massa, devido à presença ou não de gás na rede da liga. A medição de massa foi feita em uma balança Mettler H51, com precisão de  $\pm 0,0001\text{g}$ .

#### 4.2.6 Análise CHN

A análise elementar CHN foi efetuada em algumas amostras para confrontar com os dados de medição de massa. Foi utilizado o analisador Perkin Elmer 2400, com cargas de 1 mg por ensaio. Este aparelho aquece o material a ser analisado e promove a sua oxidação através da passagem de oxigênio. Os produtos da queima são analisados pela técnica EGA (“evolved gas analysis”).

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos juntamente com uma discussão sobre eles. O capítulo está dividido em quatro partes principais, sendo que a primeira trata da análise das ligas utilizadas, a segunda sobre o processo HD, a terceira sobre a nitretação do material já sob a forma de pó e a quarta sobre o processo HDDR.

#### 5.1 Análise da matéria-prima

Conforme já mencionado no Capítulo 4, foi utilizado nos experimentos a liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  já sob a forma de lingotes, adquirida de duas fontes diferentes, uma liga comercial e outra de laboratório. Nas figuras 21 e 22 são apresentadas micrografias desses dois materiais.

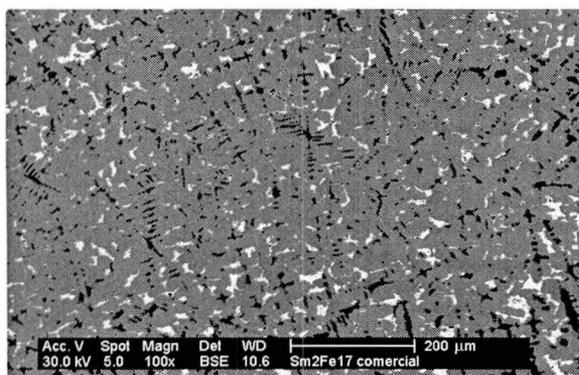


Figura 21: Liga comercial

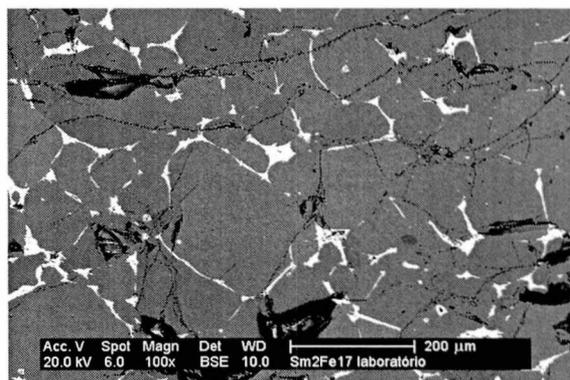


Figura 22: Liga de laboratório

Pode-se perceber que o material comercial apresenta uma microestrutura semelhante àquela resultante do processo de fusão, com três fases principais: Fe (região escura), SmFe<sub>3</sub> (região clara) e Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (região com tonalidade intermediária). Com aumentos maiores, foi possível perceber pequenas regiões dentro das fases SmFe<sub>3</sub>, correspondentes à fase rica em samário SmFe<sub>2</sub> (figura 23). Estas observações foram confirmadas pela microsonda EDX, onde detectou-se a composição de cada região (figura 24).

O material produzido em laboratório apresenta uma microestrutura bifásica, composta por Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> e traços de SmFe<sub>3</sub> nos contornos de grão. Análises das regiões negras na figura 22 indicaram que estas não são ferro, como na figura 21, e sim poros, que se originaram devido a difusão do ferro em direção à fase rica em samário durante a homogeneização da liga.

A diferença apresentada nos dois materiais é evidente, e se deve aos diferentes tratamentos de homogeneização após a solidificação da liga. Conforme já mencionado anteriormente, na seção 3.2, para uma completa homogeneização é necessário um recozimento a 1000°C por, pelo menos, três dias, sendo que o material comercial provavelmente recebeu um tratamento com duração menor, resultando em uma microestrutura menos homogênea.

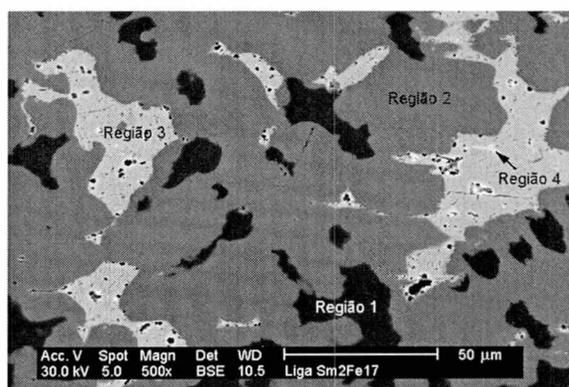
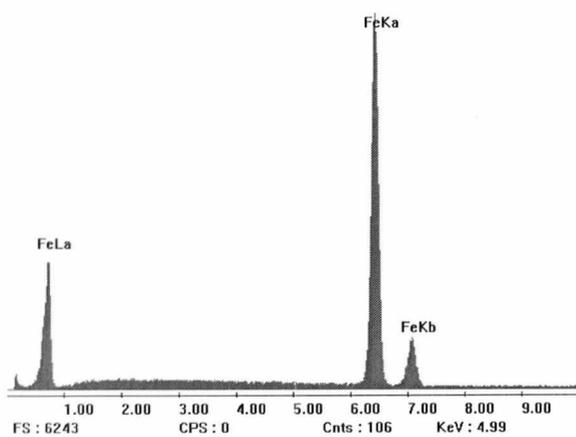
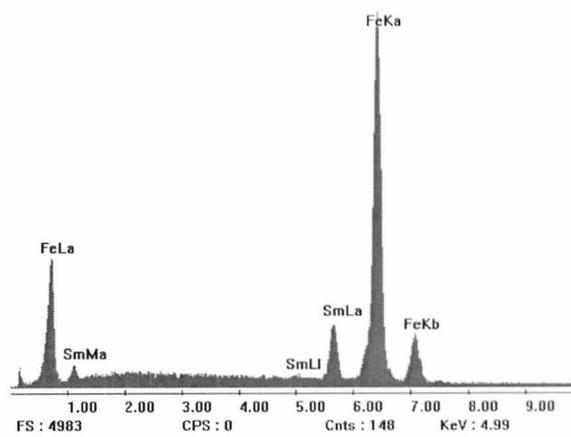


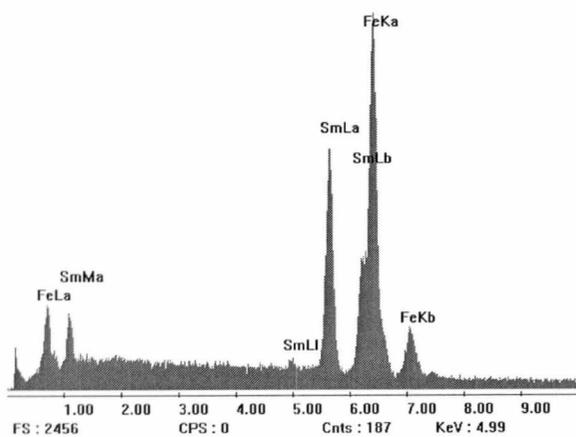
Figura 23: Regiões da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  comercial



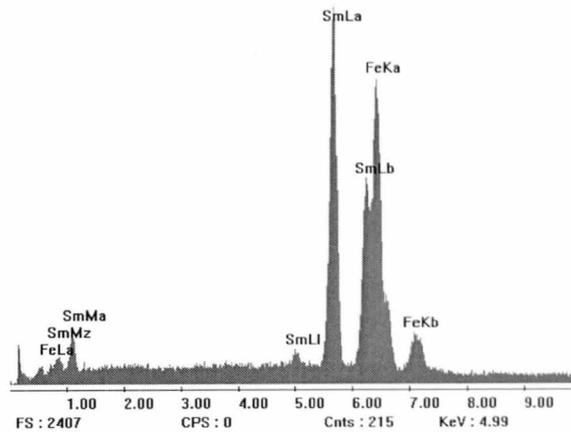
(a) Região 1 -  $\text{Fe-}\alpha$



(b) Região 2 -  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$



(c) Região 3 -  $\text{SmFe}_3$



(d) Região 4 -  $\text{SmFe}_2$

Figura 24: Espectros EDX para as diferentes regiões da liga

## 5.2 Processo HD

A primeira etapa do processamento para se chegar ao pó coercitivo de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  é a cominuição a pó. Conforme anteriormente mencionado, o processo HD, patenteado por Harris et al [23] no final da década de 70, é uma rota alternativa à quebra e moagem tradicional que já está consolidada na indústria, sendo largamente empregada na manufatura de ímãs de Nd-Fe-B. Neste trabalho optou-se por usar o processo HD para fragilização do material de modo a facilitar a etapa subsequente de moagem.

O processo HD apresenta várias vantagens em relação à moagem convencional, conforme já mencionado na seção 3.3, e não necessita de aparatos experimentais sofisticados para o seu emprego. No presente trabalho, as principais vantagens são: um particulado resultante com baixos teores de oxigênio e água, e com superfícies limpas originárias da decrepitação, ideais para tratamentos posteriores com gás, como foi a intenção deste trabalho.

O estudo dos parâmetros de hidrogenação, com o objetivo de produzir a quebra da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  para posterior nitretação, é apresentado a seguir .

### 5.2.1 Efeito da temperatura de hidrogenação

Segundo dados da literatura [53,29], a fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  pura não absorve hidrogênio à temperatura ambiente, e para o processo iniciar é necessário atingir a energia de ativação através de aquecimento. Uma vez iniciado, o processo se mantém, até a saturação do material com hidrogênio. A decrepitação ocorre enquanto as distorções causadas na rede pela presença dos átomos de hidrogênio intersticiais não puderem ser acomodadas por deformação plástica. Quando o material sofre decrepitação, a cinética da hidrogenação aumenta, devido à criação de superfícies limpas, o que é importante para reações do tipo gás-sólido, como esta.

No caso do material comercial, que apresentou uma microestrutura não totalmente homogeneizada, verificou-se que a temperatura não desempenha um papel fundamental na hidrogenação, visto que a mesma ocorreu desde a temperatura ambiente até temperaturas mais elevadas (até 300°C). A explicação para este fato encontra suporte na literatura, onde Christodoulou et al. [30,31] reportam que as fases ricas em samário,  $\text{SmFe}_3$  e  $\text{SmFe}_2$ , absorvem grandes quantidades de hidrogênio mesmo à temperatura ambiente, e quando estão presentes numa matriz de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  podem causar a hidrogenação desta devido à interface coerente entre as fases.

O material comercial, por não estar completamente homogeneizado, apresentou uma quantidade relativamente alta de fase rica em samário, o que propiciou a hidrogenação do material como um todo mesmo a temperatura ambiente. Alguns ensaios feitos a temperaturas mais elevadas não revelaram nenhuma diferença no resultado final da hidrogenação.

Para o material de laboratório, completamente homogeneizado, verificou-se que o mesmo necessita de ativação térmica para que a hidrogenação se inicie. A hidrogenação só foi observada quando o material foi aquecido a temperaturas superiores a 180°C, e uma vez iniciado, o processo se manteve, mesmo a temperaturas mais baixas. A temperaturas mais elevadas que à ambiente, a solubilidade de hidrogênio no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  diminui, chegando a praticamente zero a 500°C [29]. Durante o resfriamento do material observou-se uma queda de pressão do gás, causada pelo referido aumento da solubilidade com a diminuição da temperatura, fazendo com que a decrepitação aumentasse de intensidade.

### 5.2.2 Efeito do tempo de pré-bombeamento

O tempo de bombeamento revelou ser um fator importante para o início da reação, principalmente para a hidrogenação à temperatura ambiente, observada no material comercial. Este efeito pode ser explicado pelo seguinte fato [54]: o tempo de bombeamento necessário depende diretamente do estado superficial do material; quanto maior a quantidade de gases e impurezas adsorvidas no material, maior será o

tempo de bombeamento necessário, pois essas impurezas são uma barreira para a hidrogenação. Os lingotes do material usados nos experimentos estavam acondicionados em dessecador, e sofreram uma escovação antes de serem colocados no reator. Apesar da limpeza ter sido conduzida com cuidado, diferenças entre os estados superficiais dos diferentes pedaços podem ter sido responsáveis pelas discrepâncias no tempo de bombeamento. Para vários experimentos, o tempo de pré-bombeamento de 30 minutos foi suficiente para dar início à reação. Entretanto, alguns lotes necessitaram de bombeamentos de até 5 horas para se verificar a hidrogenação.

Outro fato que vale ressaltar é a influência da quantidade de material utilizada. Quanto maior, maiores velocidades e/ou tempos de bombeamento são requeridos para se promover a extração dos gases adsorvidos. Como a bomba de vácuo usada foi sempre a mesma, cargas maiores necessitavam de tempos de bombeamento maiores. Após alguns ensaios, estabeleceu-se um procedimento padrão, com o qual garantia-se a ocorrência da decrepitação à temperatura ambiente (liga comercial): cargas de até 30g de material, 3 horas de pré-bombeamento e pressão de hidrogenação de 0,9 bar.

### 5.2.3 Caracterização do particulado resultante

Como esperado, o material apresentou-se bastante frágil após a hidrogenação. Isto se deve ao fato de as diversas trincas provocadas pela decrepitação diminuírem sensivelmente a resistência material, o que é bastante interessante quando se deseja fazer moagem subsequente, como no presente caso.

As figuras 25 (a) e (b) mostram o material após a decrepitação.

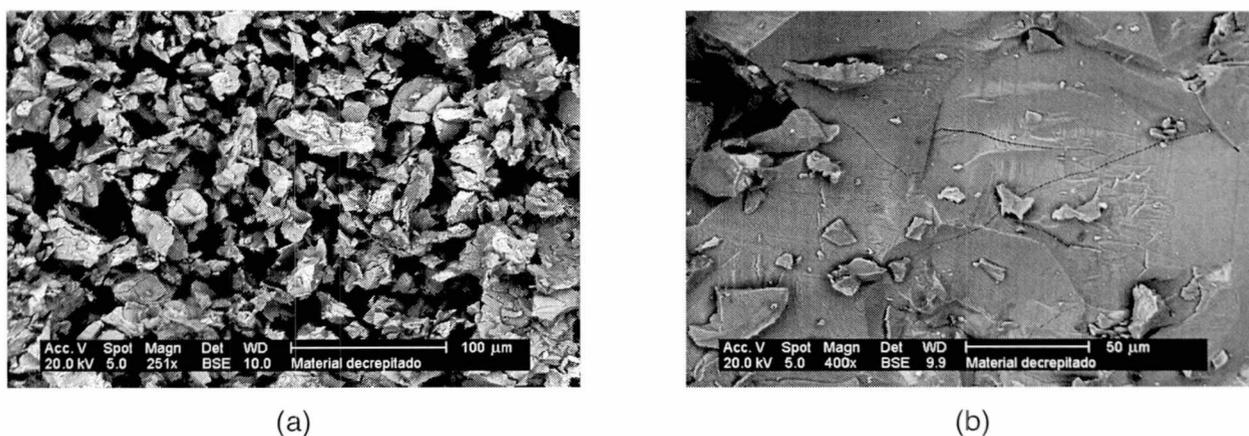


Figura 25:  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  decaepitaxial

Pode-se perceber que a distribuição do tamanho de partícula é larga, apresentando desde partículas com tamanhos de cerca de 1  $\mu\text{m}$  até mais de 100  $\mu\text{m}$ . Na figura 25(b) é evidenciada a presença de trincas, sobretudo nas partículas maiores. Nota-se, também, que muitas partículas pequenas estão aglomeradas em torno das partículas maiores.

O material sofreu então uma moagem manual leve sob tolueno, com o objetivo de desfazer os aglomerados de partículas. Em seguida, foi feito peneiramento a seco com peneira de 38  $\mu\text{m}$ . Esperava-se que o pó grosso fosse reciclado até atingir o tamanho de partícula desejado (< 38  $\mu\text{m}$ ). Entretanto, isto só foi possível com o pó oriundo da liga de laboratório, visto que pó comercial apresentou uma diferença na composição entre os pós finos e grossos (figuras 26 (a) e (b)).

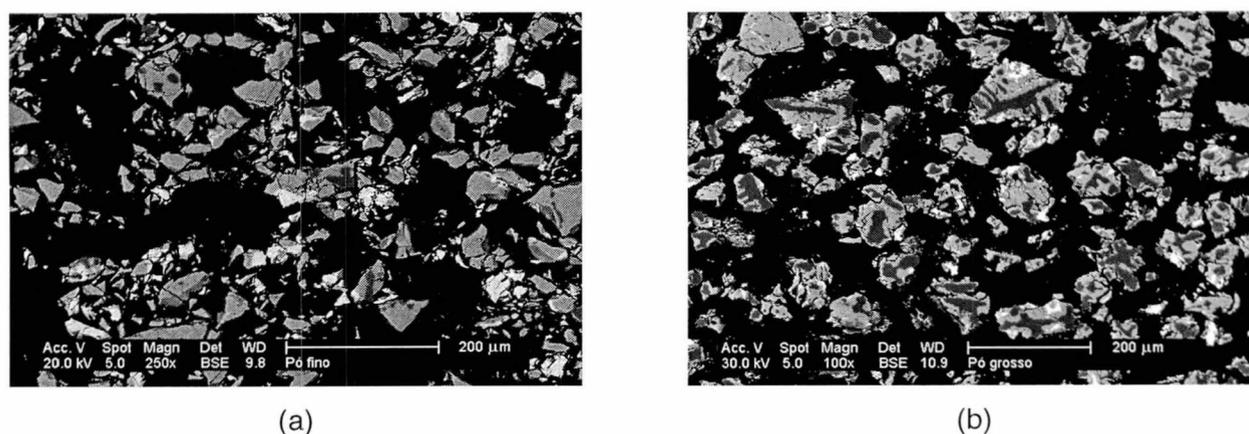


Figura 26: Pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ : (a) TP < 38  $\mu\text{m}$ ; (b) TP > 38  $\mu\text{m}$

A diferença de composição também foi registrada na análise de raios-x (figura 27).

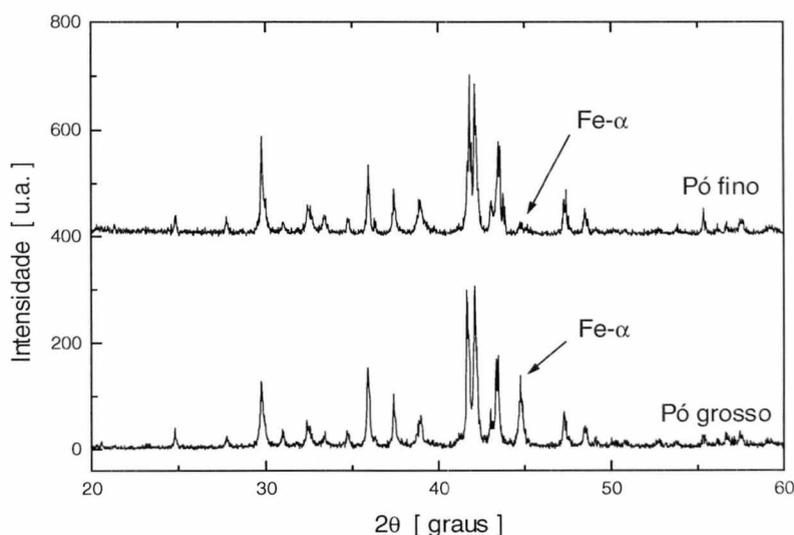


Figura 27: Difratoograma de raios-x para partícula grossa e fina de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (liga comercial)

Uma possível explicação para este efeito de separação do material de acordo com o tamanho de partículas é que nas regiões do lingote onde havia mais fase rica em samário ( $\text{SmFe}_2$  e  $\text{SmFe}_3$ ) e  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  a decrepitação foi mais intensa, gerando um particulado mais fino. Por outro lado, nas regiões onde havia a presença dendritas de Fe- $\alpha$ , a decrepitação foi menos intensa, já que o ferro não absorve hidrogênio e, conseqüentemente, não se quebra. Além do mais, a presença de ferro contribui para a relaxação das tensões induzidas pelo hidrogênio no material, já que o ferro é mais dúctil que o resto do material.

A quantidade de hidrogênio presente no pó resultante, após peneiramento, foi medida através de duas técnicas, que apresentaram resultados compatíveis. Medidas de diferença de massa após a extração do hidrogênio sob vácuo a  $400^\circ\text{C}$  indicaram um valor médio de 0,52%. A análise elementar CHN acusou um valor de 0,56%. Apesar destas duas técnicas poderem apresentar erros significativos, o resultado obtido está dentro do esperado, já que o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  saturado (5 átomos de hidrogênio por fórmula

unitária a temperatura ambiente [29]) apresenta uma variação de massa de 0,4%, mas as fases ricas em samário,  $\text{SmFe}_2$  e  $\text{SmFe}_3$  apresentam variação de 1,28 e 1,26% respectivamente [30,31], e como já mostrado, o material estudado apresenta essas fases ricas, ainda que quantidade pequena.

O tamanho de partícula do pó resultante foi avaliado através da técnica de espalhamento de luz. O tamanho médio do pó peneirado ficou em  $25\mu\text{m}$  (figura 28).

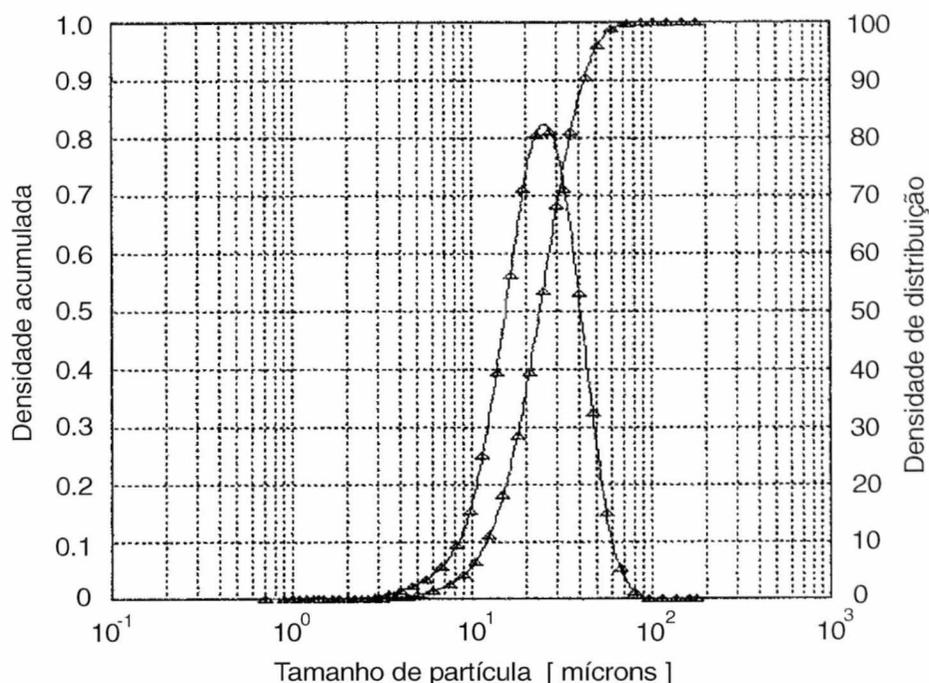


Figura 28: Distribuição do tamanho de partículas (LPS)

### 5.3 Nitretação do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Os ensaios de nitretação foram realizados com o objetivo de se verificar o comportamento frente à nitretação do material, variando-se os parâmetros temperatura e tempo de nitretação. A influência destes parâmetros foi avaliada através da diferença de massa do pó entre o estado não nitretado e nitretado, análise CHN, análise de

raios-x, análise de VSM e finalmente metalografia. O tempo de bombeamento prévio foi mantido fixo em 1 hora e a pressão de nitretação fixada em 0,9 bar.

Após otimizar tempo e temperatura de nitretação, o material foi moído em moinho vibratório, para se verificar o efeito do endurecimento magnético com a diminuição do tamanho de partícula.

### 5.3.1 Influência da temperatura de nitretação

A temperatura de nitretação desempenha um papel fundamental em reações que utilizam o mecanismo de difusão, pois os coeficientes de difusão e, conseqüentemente, as cinéticas de reação dependem diretamente da temperatura empregada.

No caso da reação de nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  para a obtenção da fase magnética dura  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , um cuidado especial deve ser tomado na escolha da temperatura. Se por uma lado temperaturas baixas não ativam suficientemente a reação de modo a se ter tempos de processamento razoáveis, por outro lado temperaturas muito altas ocasionam a decomposição da fase em nitreto de samário ( $\text{SmN}$ ) e  $\text{Fe-}\alpha$ , que é uma fase magneticamente mole e, portanto, prejudica a coercividade do material.

Assim, quando da escolha da temperatura de nitretação, deve-se buscar uma solução de compromisso entre estes dois fatores. Outras variáveis, como pressão de nitretação e tamanho de partícula utilizado, também devem ser levados em consideração.

Os ensaios de nitretação do material com o objetivo de verificar a influência da temperatura foram feitos variando-se a temperatura de 400 até 550°C, com incrementos de 50°C, e mantendo-se o tempo de nitretação fixo em 5 horas.

Um parâmetro importante para a avaliação da eficiência da nitretação é diferença de massa do pó antes e depois da nitretação. Na formação da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  ocorre um aumento de massa do material de 3,36% em relação à massa inicial de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , o que corresponde à saturação da fase. A figura 29 mostra a variação de massa do material empregado para as diferentes temperaturas.

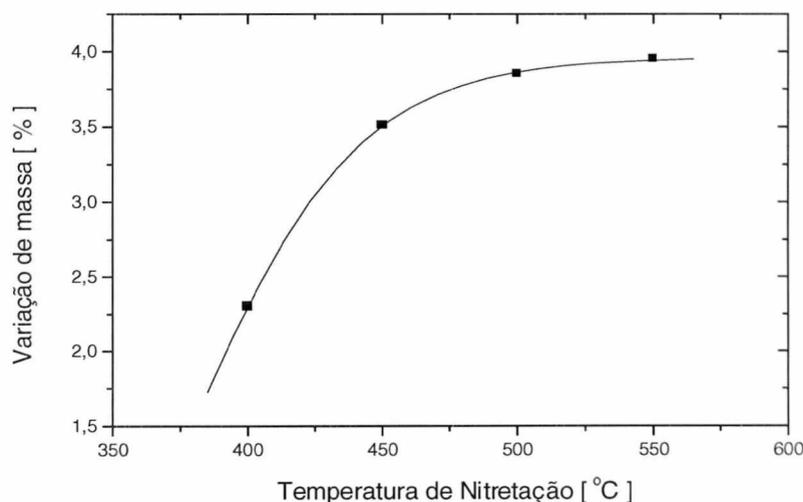


Figura 29: Variação de massa com a temperatura de nitretação

Pode-se verificar que a curva parte de um valor bem baixo para a temperatura de 400°C, cerca de 2,3%, crescendo assintoticamente até atingir um valor em torno de 3,9% de aumento de massa, o que corresponde à saturação para o material empregado. O fato do material atingir uma saturação num valor maior que o calculado para 3 átomos de nitrogênio por célula unitária (3,36%), pode ser explicado da seguinte forma: como o material empregado possui traços de fase rica em samário ( $\text{SmFe}_2$  e  $\text{SmFe}_3$ ), esta se decompõe em  $\text{SmN}$  e  $\text{Fe-}\alpha$ , ocasionado um incremento de massa maior do que se o material fosse completamente monofásico ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ). Esta fonte de  $\text{Fe-}\alpha$  não é desejável, pois como já descrito o ferro diminui a dureza magnética do material. Entretanto, a quantidade de ferro gerada por essa fonte foi pequena, tendo seus efeitos sido computados na avaliação dos resultados obtidos.

As análises de raios-x confirmaram a tendência mostrada pelo material na variação de massa. A figura 30 mostra os difratogramas do material para as temperaturas de nitretação empregadas.

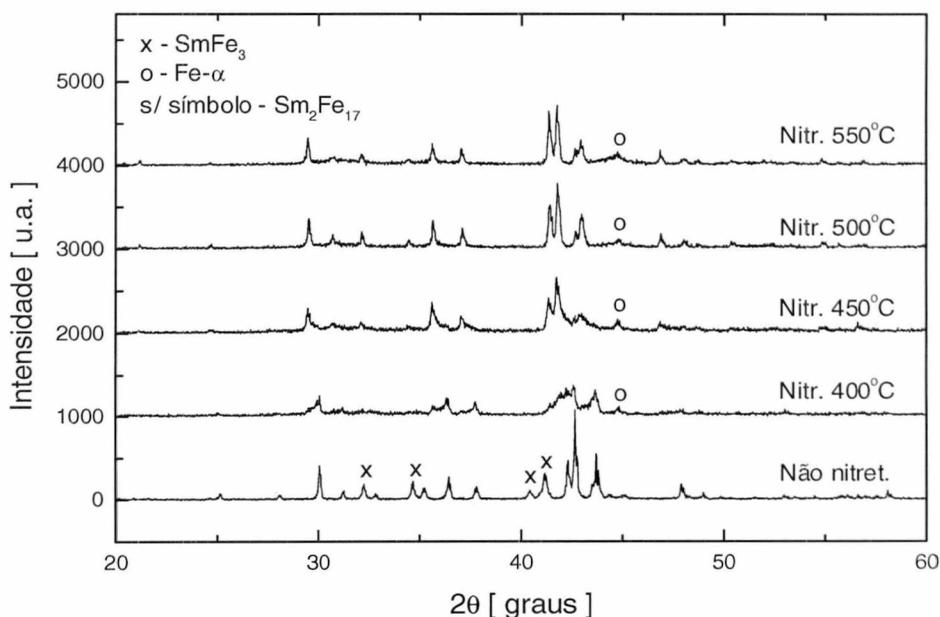


Figura 30: Difratomogramas de raios-x para diferentes temperaturas de processamento

O difratograma inferior corresponde ao material de base, não nitretado. Percebe-se que o material praticamente não apresenta  $\text{Fe-}\alpha$  e, também, nota-se a presença da fase  $\text{SmFe}_3$ .

Observando os outros difratogramas, vê-se que o pico correspondente ao ferro aparece nitidamente já na temperatura de nitretação de  $400^\circ\text{C}$ , e se mantém praticamente constante até a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . A origem desse ferro está na decomposição da fase rica em samário, que perde a estabilidade já em temperaturas inferiores a  $400^\circ\text{C}$  [31]. Na temperatura de  $550^\circ\text{C}$  ocorre uma tendência de aumento de intensidade, que pode ser explicado possivelmente pelo início da decomposição da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  em  $\text{Fe-}\alpha$  e  $\text{SmN}$ ; provavelmente os picos correspondentes ao  $\text{SmN}$  não podem ser percebidos, pois, por serem pouco intensos, se confundem com os da fase principal  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ .

Outro aspecto interessante é o deslocamento dos picos da fase para a esquerda, correspondente ao aumento de volume da célula unitária com a introdução de átomos de nitrogênio nos interstícios. Para as temperaturas mais baixas, vê-se uma

mistura de picos, indicando que a nitretação está num estágio parcial. Aumentando-se a temperatura, os picos ficam com aspecto mais nítido e mais intensos. O deslocamento do pico principal chega a valores de cerca de  $0,9^\circ$ , correspondendo a um aumento de volume de cerca de 6%.

A figura 31 ilustra as propriedades magnéticas medidas para o material nas diferentes temperaturas de nitretação:

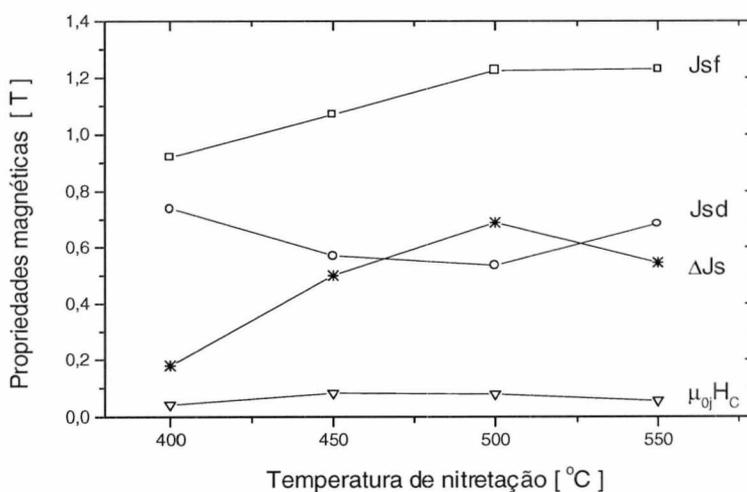


Figura 31: Propriedades magnéticas em função da temperatura:

Jsf = Polarização de saturação na direção fácil

Jsd = Polarização de saturação na direção difícil

ΔJs = Diferença entre Jsf e Jsd

μ₀Hc = Coercividade

Observando o gráfico, pode-se perceber que a coercividade e ΔJs crescem até atingir um valor máximo para a temperatura de 500°C, caindo a partir de então. Os valores da polarização de saturação apresentam comportamentos distintos: enquanto que o valor na direção fácil cresce continuamente, na direção difícil temos um valor de mínimo para a temperatura de 500°C. Estes resultados vão de encontro com os resultados de raios-x, pois a queda do valor da coercividade para a temperatura de 550°C pode ser atribuída à formação de Fe-α, devido a decomposição da liga. Com uma maior presença de ferro, é de se esperar que a coercividade diminua, pois este é um material magneticamente mole.

A polarização de saturação na direção difícil decresce até um mínimo devido ao endurecimento do material com a presença de nitrogênio na rede e a formação da fase dura  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , mas com a presença de ferro seu valor aumenta, pois a polarização do ferro puro é bastante elevada (2,15 T [6]). A polarização de saturação na direção fácil cresce continuamente, mas a partir de  $500^\circ\text{C}$  sua variação é menor, pois o que faz a polarização crescer agora é a decomposição, que como está num estágio apenas inicial é menos eficiente que o mecanismo anterior, a modificação intersticial, que pára de contribuir devido à saturação do material.

Por fim, a diferença entre  $J_{sf}$  e  $J_{sd}$  também atinge um máximo e diminui. O crescimento se deve ao aumento da anisotropia magnetocristalina do material durante a nitretação, que diminui de valor com o início da decomposição.

O produto energia máximo ( $\text{BH}_{\text{máx}}$ ) calculado também acusou um aumento até um valor máximo para a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . A figura 32 mostra  $\text{BH}_{\text{máx}}$  em função da temperatura.

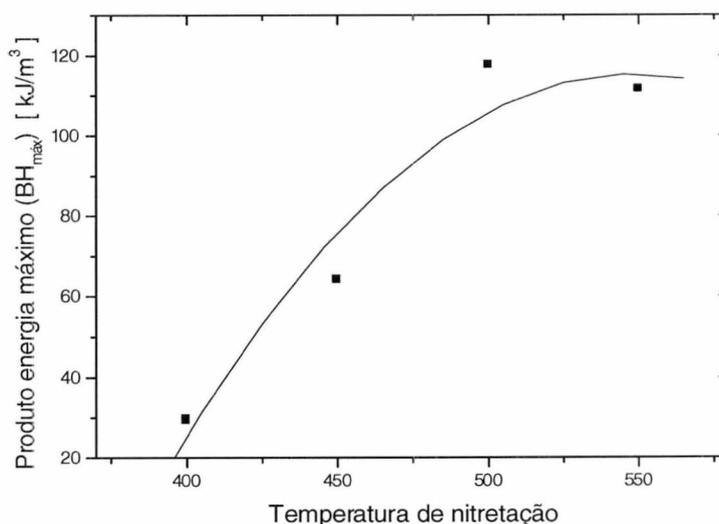


Figura 32: Produto energia máximo em função da temperatura

### 5.3.2 Influência do tempo de nitretação

Após efetuados os ensaios para verificação da influência da temperatura de nitretação do pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , foi escolhida a temperatura de  $450^\circ\text{C}$  para a nitretação do material, para assegurar que não ocorresse a decomposição do material. Seguiram-se os ensaios para determinação do tempo necessário para a otimização das propriedades magnéticas.

Os ensaios foram feitos nos tempos de 1, 5, 10, 20 e 40 horas de nitretação, mantendo-se a temperatura de ensaio fixa em  $450^\circ\text{C}$ . A avaliação do processamento foi feita através das mesmas análises usadas para a temperatura de nitretação, com a análise adicional de CHN, para a confrontação com os dados da diferença de massa.

A figura 33 mostra um gráfico com os resultados da diferença de massa após a nitretação e também da análise elemental CHN.

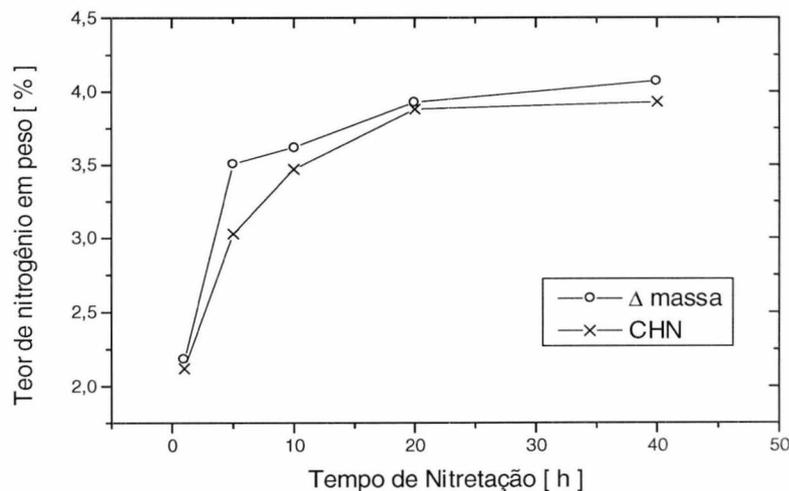


Figura 33: Teor de nitrogênio em função do tempo de nitretação

O comportamento é muito parecido com o da curva do aumento de massa em função da temperatura de nitretação (figura 29), pois como naquele caso o teor de nitrogênio cresce até a saturação em torno de 4%. Os resultados do CHN vêm comprovar a legitimidade da variação de massa como parâmetro para avaliação da nitretação, visto que as duas curvas apresentam resultados similares.

A pequena diferença dos resultados do CHN para a variação de massa (menos de 3%, em média) pode ser atribuída a fatores como imprecisão das medidas, e, também, pelo fato que a medida de diferença de massa computa o aumento de massa total, não importando a origem do mesmo. Assim, pequenas variações oriundas, por exemplo, da oxidação de uma pequena parte do material (a liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  tem grande afinidade com oxigênio) são levadas em consideração, contribuindo com a diferença entre as medidas, já que o CHN mede apenas o teor de nitrogênio.

Observando as curvas, percebe-se que com tempos de 10 horas de nitretação, esta já se encontra bastante avançada e, com 20 horas, o material pode ser considerado saturado com cerca de 4,0% de nitrogênio.

Na figura 34 são apresentados os difratogramas de raios-x para os diferentes tempos de nitretação. Para os tempos de 1 e 5 horas a nitretação é apenas parcial, evidenciada pela mistura dos picos da liga, principalmente para o tempo de 1 hora, indicando que a nitretação está apenas iniciando. Com tempos maiores os picos da liga ficam mais nítidos e intensos, evidenciando o deslocamento em relação ao estado inicial (cerca de  $0,9^\circ$ ) devido ao inchamento da célula unitária com o maior teor de nitrogênio.

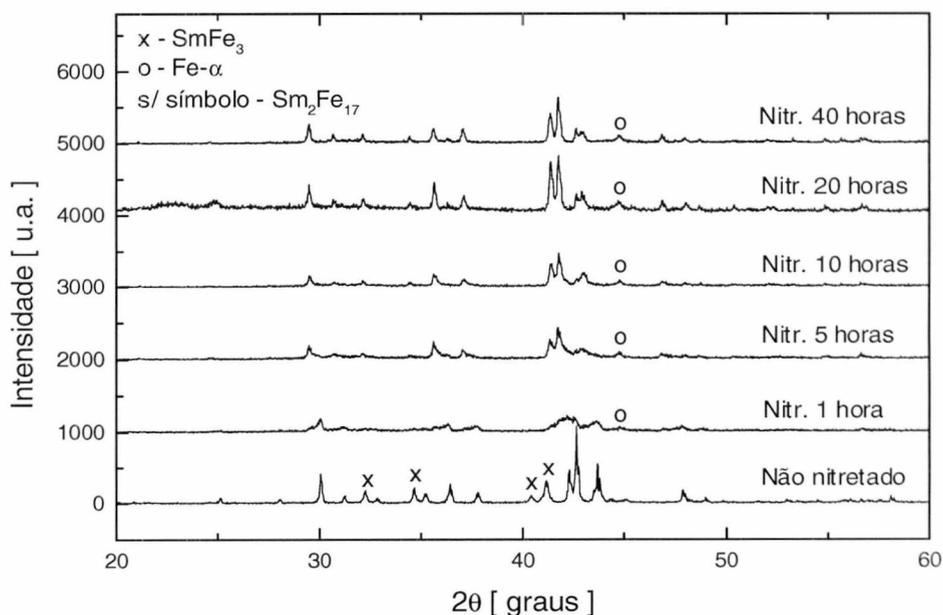


Figura 34: Difratogramas de raios-x para diferentes tempos de nitretação (temperatura de  $450^\circ\text{C}$ )

Entre os tempos de 20 e 40 horas de nitretação não são percebidas diferenças importantes entre os difratogramas, reforçando a tese de que o material já está saturado. Quanto ao Fe- $\alpha$ , este se origina já no tempo de 1 hora de nitretação e mantém o seu pico praticamente constante até 40 horas, indicando que só se formou ferro devido à decomposição da fase rica em samário durante o estágio inicial da nitretação. Assim, nota-se que em nenhum dos tempos de nitretação é possível identificar picos correspondentes a fase rica em samário, apenas no material de base.

Os resultados das medidas magnéticas para os vários tempos de nitretação são apresentados na figura 35.

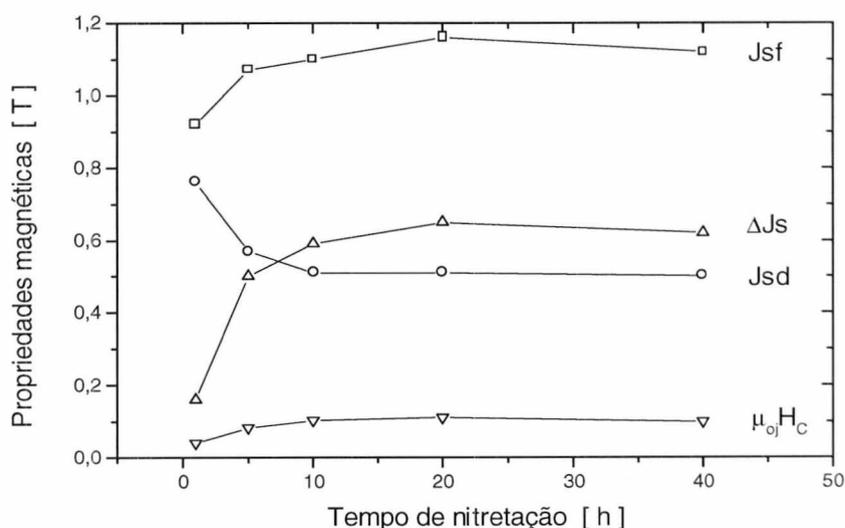


Figura 35: Propriedades magnéticas em função do tempo de nitretação

Js<sub>f</sub> = Polarização de saturação na direção fácil

Js<sub>d</sub> = Polarização de saturação na direção difícil

ΔJs = Diferença entre Js<sub>f</sub> e Js<sub>d</sub>

μ<sub>0</sub>H<sub>c</sub> = Coercividade

Pode-se perceber que com o aumentando do tempo de nitretação ocorre uma melhora das propriedades magnéticas em geral, até o tempo de 20 horas, onde o material se encontra no estado saturado.

A explicação para a melhoria das propriedades reside no fato de que com o aumento do tempo de nitretação a fase magnética dura fica completamente formada, fazendo com a polarização de saturação cresça até cerca de 1,2 T (aumento da polarização espontânea do material). A  $\Delta J_s$  está associada à anisotropia magnetocristalina do material, que muda da condição planar para uniaxial com a nitretação, fazendo com que a coercividade aumente (até cerca de 1,1 T) e a polarização na direção difícil diminua até o valor de 0,5 T (endurecimento magnético do material).

Com as medidas magnéticas foi possível calcular o produto energia máximo para as amostras dos diferentes tempos de nitretação (figura 36). O  $BH_{\text{máx}}$  atinge um valor máximo para o tempo de 20 horas.

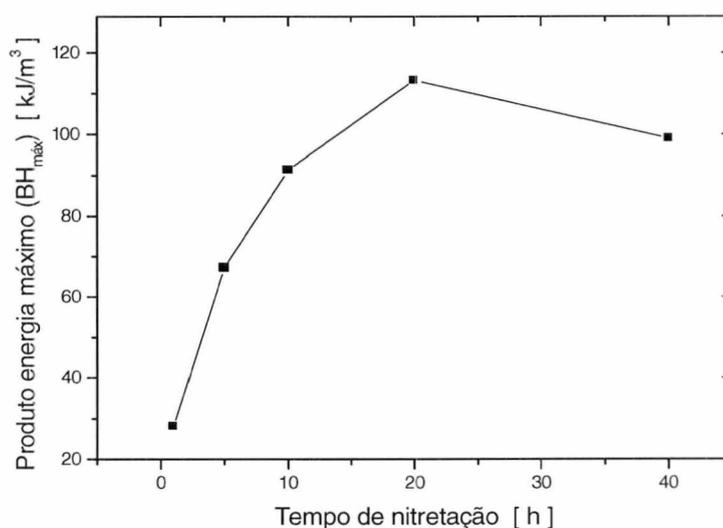


Figura 36: Produto energia máximo em função do tempo de nitretação

Através da metalografia foi possível visualizar os estágios da nitretação. A figura 37 mostra as micrografias obtidas para os tempos de 5 e 20 horas de nitretação, através do emprego do efeito Kerr. Para o tempo de 5 horas, nota-se que a nitretação está num estado parcial, com a presença de domínios apenas na parte mais externa das partículas, com os núcleos sem nenhuma estrutura de domínios aparente. A região onde podem ser vistos os domínios corresponde a camada de difusão de nitrogênio.

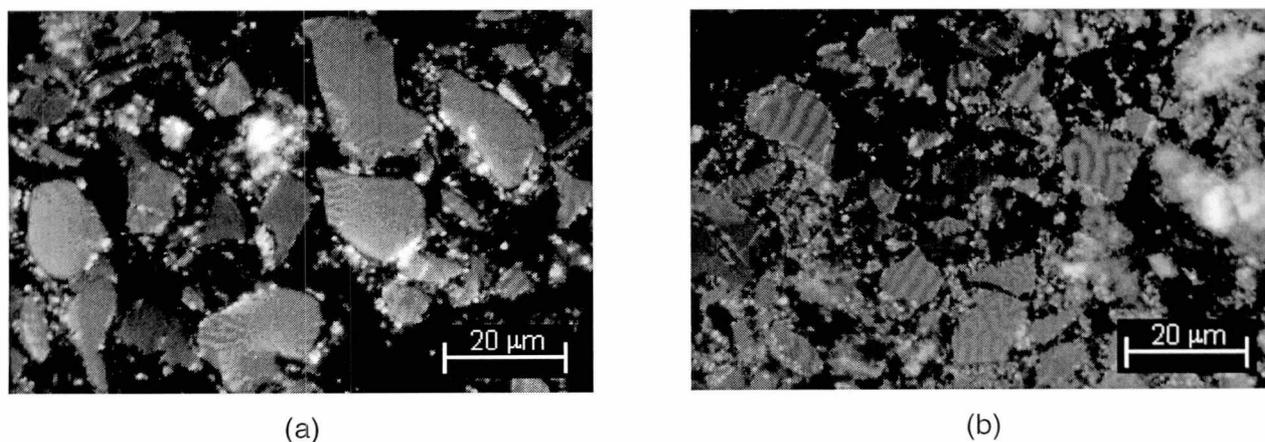


Figura 37: Micrografias dos domínios magnéticos (Efeito Kerr)

(a) nitretado 5 horas; (b) nitretado 20 horas

Para o tempo de 20 horas, as partículas apresentam uma estrutura de domínio em toda a sua extensão, indicando que a partícula está completamente nitretada. Os resultados da metalografia vêm reforçar os resultados obtidos nas outras análises já discutidas.

A figura 38 mostra uma micrografia de uma amostra nitretada por 20 horas, usando-se a técnica de Bitter. Assim como na micrografia obtida com o efeito Kerr, pode-se visualizar a estrutura de domínios magnéticos em toda extensão das partículas.

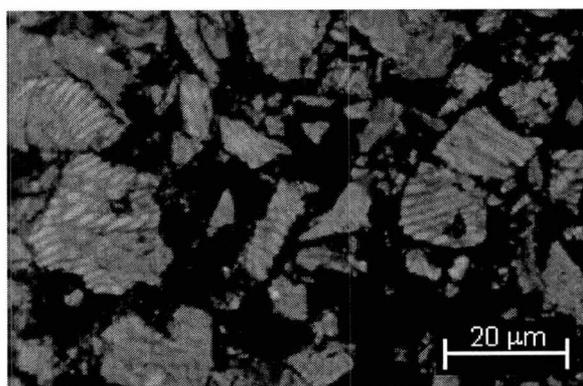


Figura 38: Domínios magnéticos (técnica de Bitter) para pó nitretado por 20 horas

### 5.3.3 Pós-moagem

O valores obtidos para a coercividade para o melhor tratamento de nitretação (450°C / 20 horas) são muito baixos para um material magnético duro atual. Isso pode ser explicado pelo fato de que o pó utilizado para a nitretação possui tamanho médio de 25 $\mu$ m, pois se tamanhos de partícula muito grandes implicam em tempos de nitretação muito elevados, tamanhos de partícula muito pequenos implicam no risco de oxidação do material, devido a maior superfície livre do pó fino e, conseqüentemente, um maior teor de gases adsorvidos, que na hora da nitretação, devido ao emprego de temperaturas da ordem de 450°C, acabam oxidando o material e deteriorando irremediavelmente as propriedades magnéticas.

Uma solução para este impasse é a moagem do material após a nitretação (pós-moagem) para promover o endurecimento magnético do material. Assim, foram feitos ensaios de pós-moagem no material nitretado durante 20 horas a 450°C, a fim de se obter um pó fino com coercividade mais elevada. Os tempos de moagem foram de 1, 5, 10, 15, 20 e 25 horas. A figura 39 mostra os valores obtidos para coercividade em função do tempo de moagem.

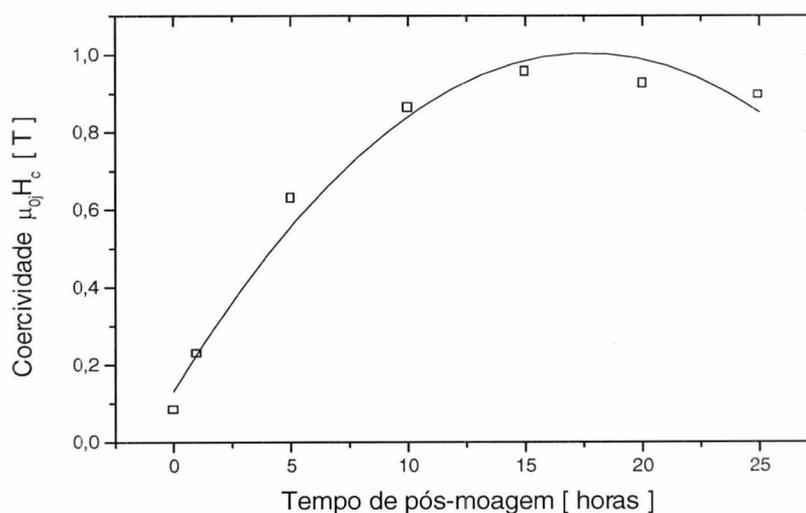


Figura 39: Coercividade em função do tempo de pós-moagem

A figura 39 mostra que a coercividade  $\mu_0 H_c$  aumenta com o tempo de moagem, até atingir cerca de 1 T para 15 horas de moagem, decrescendo a partir desse valor. O aumento da coercividade com o tempo de moagem esta relacionado com a diminuição do tamanho de partícula, que faz com que pontos de nucleação de domínios reversos (por ex. Fe- $\alpha$ ) fiquem confinados em pequenas partículas, não espalhando o seu efeito nocivo para o resto do material [36,35]. Por outro lado, a diminuição da coercividade para tempos de moagem maiores do 15 horas pode ser atribuída à amorfização da fase [35] e oxidação.

Entretanto, não só a coercividade é afetada com a diminuição do tamanho de partículas. A polarização do pó também é alterada, conforme mostra a figura 40.

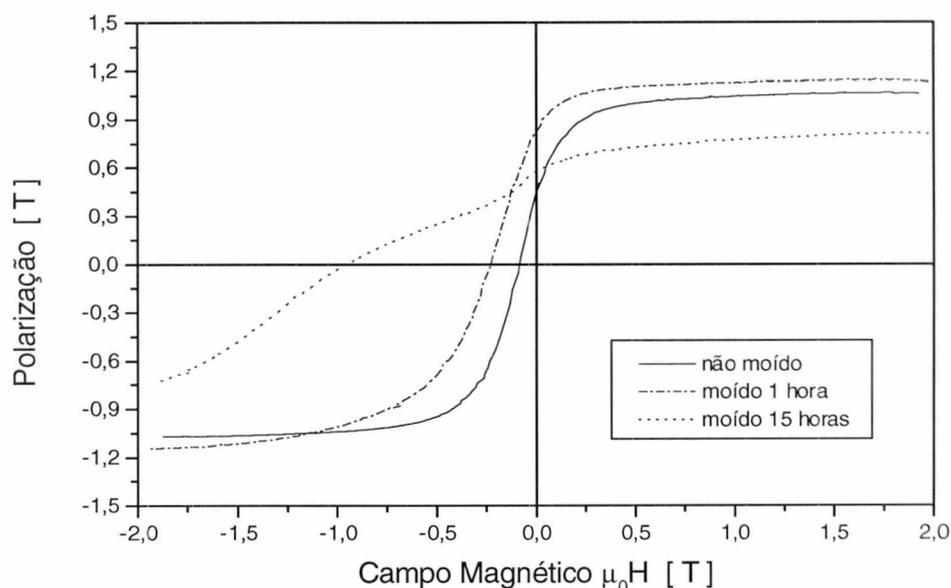


Figura 40: Propriedades magnéticas em função do tempo de pós-moagem

No estágio inicial da moagem (1 hora), o aumento da polarização provavelmente está relacionado com a quebra das partículas maiores. Várias dessas partículas são policristalinas, que com a quebra se tornam monocristalinas e, aliadas a um melhor arranjo proporcionado pelo tamanho de partícula menor, acarretam num aumento da

polarização. Por outro lado, com a diminuição continuada do tamanho do particulado, efeitos de aglomeração começam a se fazer presentes, resultando numa menor orientação do pó e diminuindo a polarização.

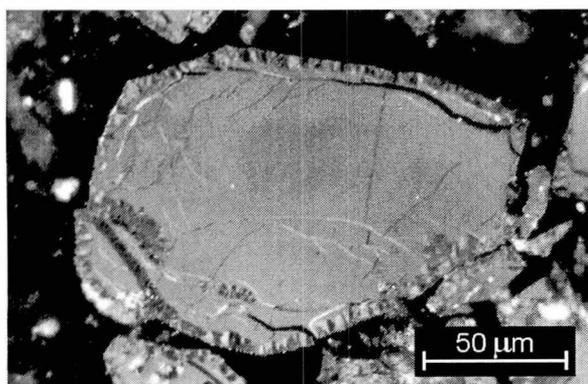
## 5.4 Processo HDDR

O processo HDDR, já explicado no item 3.5.4, consiste basicamente de um refino da microestrutura do material através de decomposição controlada sob hidrogênio e subsequente tratamento de recombinação, que permite alcançar tamanhos de grão inferiores a  $1\mu\text{m}$ . Assim, os estudos sobre o processo HDDR se dividiram em duas etapas principais, uma onde foi estudada a decomposição da liga e outra onde foi estudada a recombinação e posterior nitretação. Esses estudos são apresentados a seguir.

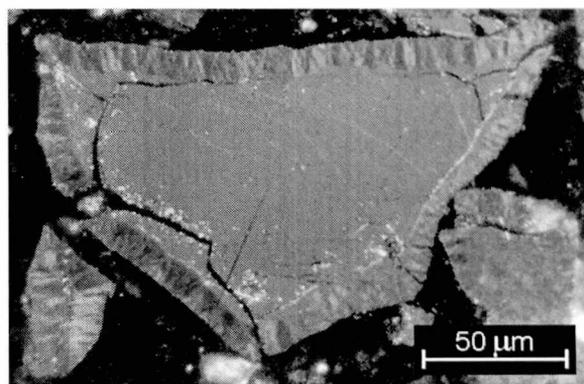
### 5.4.1 Decomposição da liga

Seguindo orientação da literatura [29,51,52] e após alguns experimentos iniciais, foi escolhida a temperatura de decomposição de  $600^{\circ}\text{C}$  para os testes. A pressão de hidrogênio foi fixada em 0,9 bar e o tempo de decomposição foi variado de 5 até 60 minutos, nos seguintes intervalos: 5, 15, 30 e 60 minutos.

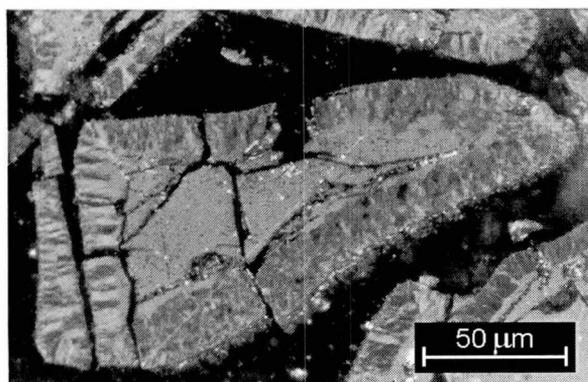
A decomposição do material é similar a uma reação do tipo eutetóide, como sugere Harris [24]. A fase sólida  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  se decompõe em outros dois sólidos,  $\text{SmH}_x$  e ferro alfa. Esta reação se inicia na periferia do material e avança para o núcleo com o tempo. A figura 41 mostra este efeito para os diferentes tempos estudados.



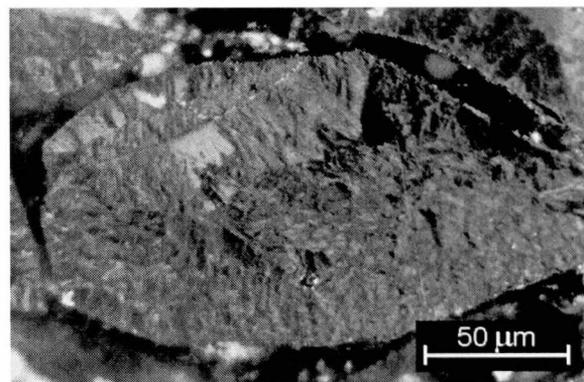
(a) - 5 minutos



(b) - 15 minutos



(c) - 30 minutos



(d) - 60 minutos

Figura 41: Micrografias do material para diferentes tempos de decomposição (temperatura 600°C)

As partículas mostradas na figura 41 com decomposição parcial (a até c) apresentam-se trincadas. Isto é decorrente provavelmente do fato de que o material foi resfriado ao ar, gerando contrações diferentes nos dois materiais (fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  e o material decomposto  $\text{SmH}_x + \text{Fe-}\alpha$ ). O fato do material totalmente decomposto não apresentar trincas reforça isso.

Análises de raios-x foram feitas nos pós decompostos, levemente moídos para que se representasse a composição média do material, e não apenas a superfície das partículas. A figura 42 mostra os espectros obtidos.

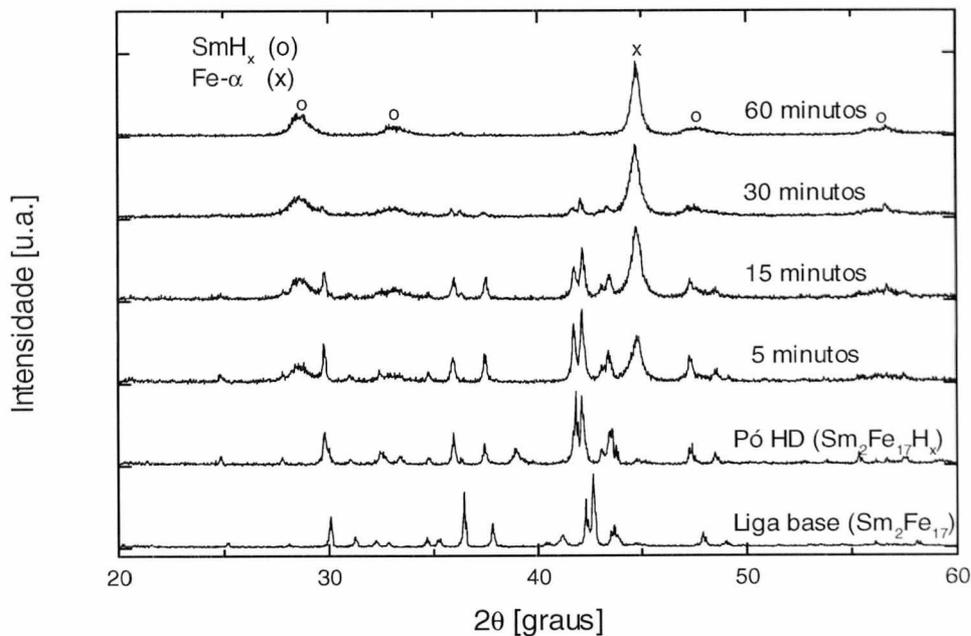


Figura 42: Difratoogramas de raios-x para os diferentes estágios de decomposição (temperatura 600°C)

Como pode ser visto, a intensidade dos picos de ferro e de hidreto de samário cresce com o tempo, enquanto que os picos da liga original desaparecem. Após 1 hora de tratamento, o material se encontra completamente decomposto, estando pronto para o estágio seguinte do processo HDDR, que é a recombinação.

Foram feitas, ainda, análises de VSM no pó decomposto, para avaliar como as propriedades magnéticas se modificam com a decomposição. Analisando-se a figura 43, pode-se ver que a polarização do material, tanto na direção de fácil magnetização, como na de difícil magnetização, vai crescendo, até atingir cerca de 1,70 T. O aumento da polarização se deve ao fato de se ter maior quantidade de ferro alfa com a decomposição, o que eleva o valor dessa propriedade, pois para o ferro puro esta é cerca de 2,15 T a temperatura ambiente [6].

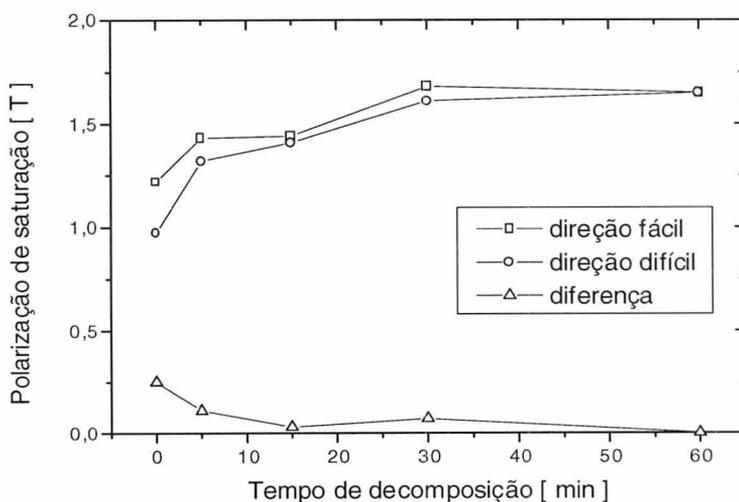


Figura 43: Polarização de saturação em função do tempo de decomposição

Outro fato a ser observado na figura 43 é a diminuição da diferença entre a polarização de saturação na direção fácil e na direção difícil, até chegar a zero para o material totalmente decomposto. Isto era de se esperar, pois material vai se tornando isotrópico com o andamento da decomposição.

#### 5.4.2 Recombinação da liga

A partir do material decomposto, seguem-se os estágios de desorção do hidrogênio e a consequente recombinação do material na liga original,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Devido a limitações no equipamento, os estudos de recombinação foram feitos fixando-se os parâmetros de processamento em  $760^\circ\text{C}$  e 1 hora de tratamento, conforme indicações da literatura [29,51,52].

Análises de raios-x comprovaram a total recombinação do material na fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Entretanto, observando-se a figura 44, pode-se notar algumas diferenças

entre o material recombinado e a liga base. A figura 44 também possui o espectro do material decomposto para efeito de comparação.

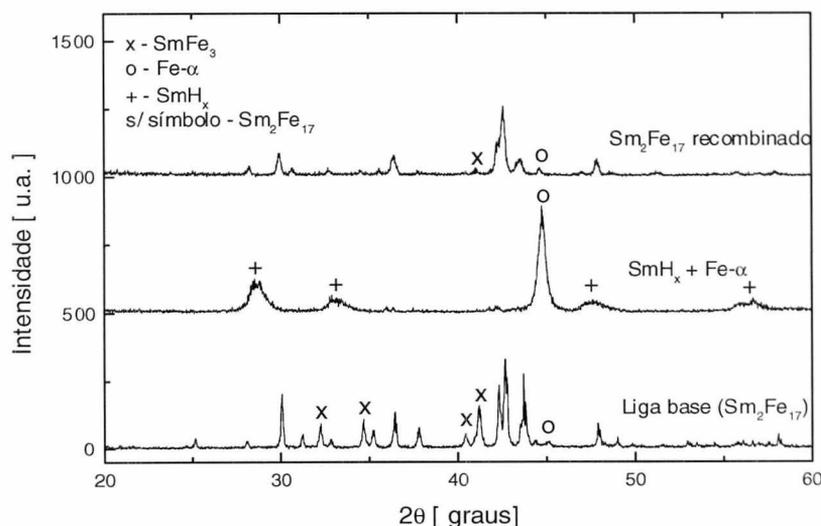


Figura 44: Difratomogramas de raios-x para diferentes estados da liga

Os picos do material recombinado são menos intensos do que os do material de base, devido a uma microestrutura mais refinada, mas pode-se notar que os picos principais da liga estão presentes. A ausência dos picos de hidreto de samário e a substancial diminuição do pico do ferro, até o mesmo nível da liga base, sugere que todo o material foi recombinado.

Os picos correspondentes as fases ricas em samário ficam bem menos intensos, e alguns deles chegam mesmo a desaparecer. Este efeito se deve a evaporação de samário durante a recombinação, pois este elemento possui uma elevada pressão de vapor, que com a alta temperatura empregada (760°C) proporciona um empobrecimento de samário na liga. Esta explicação é reforçada pelo fato do tubo do reator apresentar uma coloração azul escura na região onde era colocada a barca com o pó.

O tamanho de grão resultante é, segundo a literatura [24,29,43], inferior a 1µm. Isto impossibilita a sua visualização no microscópio ótico. Para utilização do microscópio eletrônico, surge o problema de como preparar a amostra de modo que se possa ver os contornos de grão de maneira clara. Foi utilizada a técnica de fraturar um

pedaço de material recombinado e, então, analisar a superfície da fratura. A figura 45 mostra o resultado obtido.

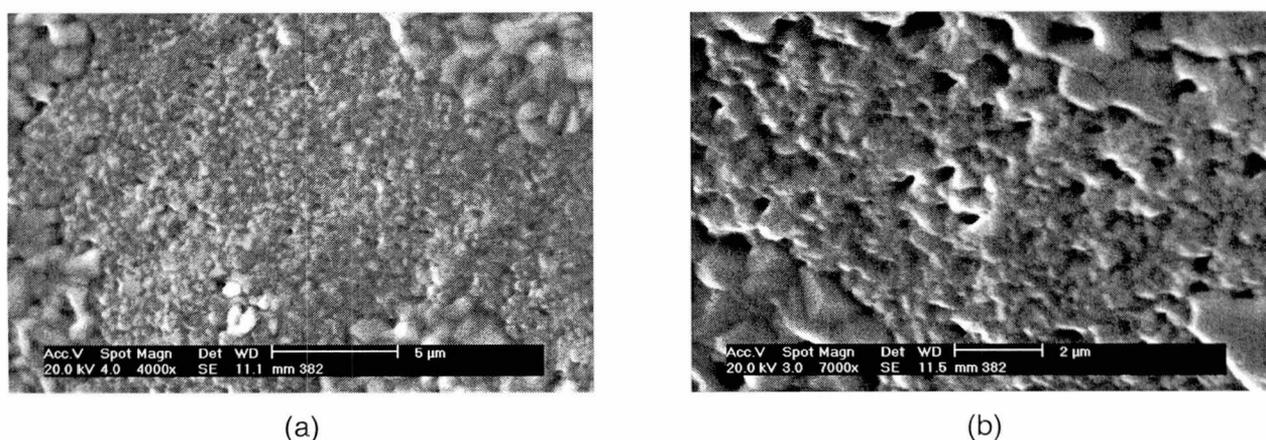


Figura 45: Micrografias do material recombinado a 760°C / 1 hora

Pode-se perceber que muitos grãos possuem tamanho inferior a 1 µm, enquanto que alguns possuem tamanho maior, de até cerca de 5 µm. Esta variação de tamanho é oriunda do caráter fortemente exotérmico da reação de recombinação [37,29], que faz com que alguns grãos cresçam mais que outros. Esta característica do processo é um fator limitante deste, pois é uma dificuldade adicional no processamento de quantidades maiores de pó. Alguns trabalhos reportam a construção de reatores especiais para o processamento de quantidades da ordem do quilograma [55].

#### 5.4.3 Nitretação e propriedades magnéticas resultantes

Para promover o endurecimento magnético do material com o tratamento HDDR é necessário, assim como em materiais de microestrutura convencional, a nitretação.

Foram feitas nitretações de 20 horas e pressão de nitrogênio de 0,9 bar, à temperatura de 450°C.

As primeiras nitretações revelaram resultados muito aquém do esperado para as propriedades magnéticas, especialmente para a coercividade. Segundo a literatura [29] valores de 1,5 T foram reportados para pós processados em condições semelhantes. A figura 46 mostra uma curva de desmagnetização para um pó onde foi feito o HDDR e depois nitretação. Pode-se perceber que a polarização de saturação do material é baixa, inferior a 0,9 T, devido ao caráter isotrópico do mesmo.

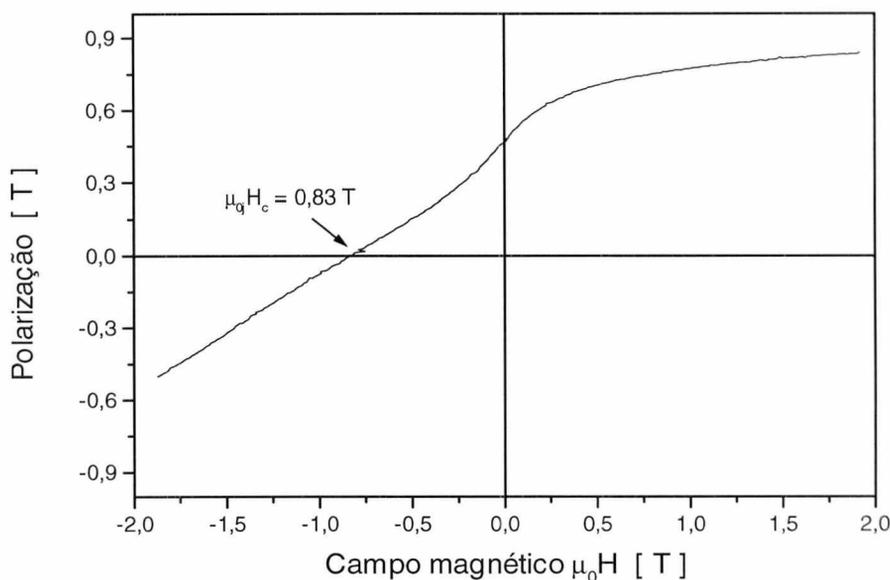


Figura 46: Curva de desmagnetização para amostra HDDR nitretada

O valores de coercividade obtidos foram cerca de 0,8 T, praticamente metade do valor esperado para o material. Analisando a curva de desmagnetização, percebe-se que a mesma apresenta uma depressão no segundo quadrante. Esta depressão, geralmente está associada à presença de fases magnéticas moles no material, o que levou à suspeita da formação de ferro alfa durante a nitretação, decorrente da decomposição da liga. Análises de raios-x comprovaram a suspeita (figura 47).

Pode-se perceber que o pico correspondente ao ferro fica bastante intenso com a nitretação, revelando que ocorreu decomposição. Percebe-se também a presença, ainda que tímida, de picos correspondentes ao SmO.

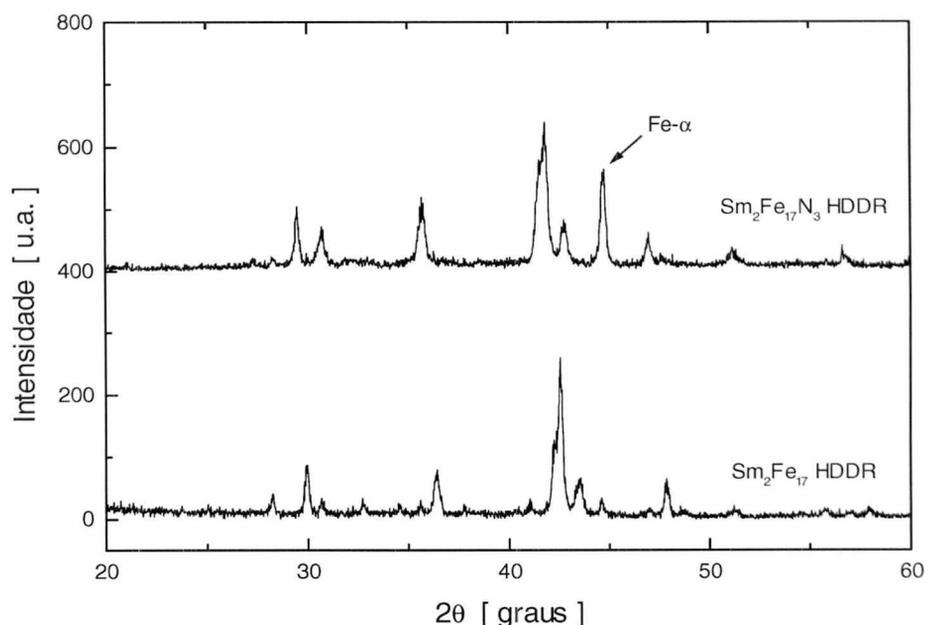


Figura 47: Difratoograma de raios-x para  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  HDDR

Estudando-se a possível fonte de contaminação com oxigênio, chegou-se a conclusão de que a única possibilidade de contato com oxigênio era quando o pó, após o tratamento HDDR e resfriamento, era retirado do reator e armazenado, para posterior nitretação. Nesse trajeto, o pó entrava contato com o ar atmosférico, ainda que por um pequeno intervalo de tempo.

Como alternativa para esse problema foram realizados ciclos diretos, ou seja, após a recombinação a  $760^\circ\text{C}$ , o material era resfriado até  $450^\circ\text{C}$ , nitrogênio era introduzido no reator e a nitretação iniciava. Esta medida deu certo, mas os resultados ainda estavam um pouco abaixo do esperado, ficando em torno de 1,2T.

Após várias tentativas, chegou-se a conclusão que os resultados obtidos eram consequência da limitação de condições de processamento empregadas, como ausência de "glove-box", forno com temperatura máxima de  $760^\circ\text{C}$ , campo de medição

máximo de 2T, entre outros. Também vale ressaltar que a matéria-prima utilizada sempre possui, mesmo que em quantidades pequenas, um pouco de ferro alfa, o que sem dúvida é uma limitação para obtenção de resultados otimizados. No trabalho de Christodoulou et al [51], onde foi reportada uma coercividade máxima de 0,8 T, pode-se perceber que o material também apresentava ferro- $\alpha$ , sendo provavelmente este o responsável pelos baixos valores citados.

A figura 48 mostra o resultado da curva de desmagnetização do melhor ímã produzido neste trabalho, com coercividade  $\mu_0 H_c = 1,5$  T. Este ímã foi obtido para com um pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  produzido pelo processo HD, moído e peneirado para um tamanho de partículas menor que  $38 \mu\text{m}$ , decomposto por hidrogênio a  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora e recombinado a  $760^\circ\text{C}$ , também por uma hora, e finalmente nitretado a  $450^\circ\text{C}$  por 20 horas. Convém notar que os valores de coercividade são elevados, mas o produto-energia máximo não, pois a remanência é baixa, devido à baixa saturação do material isotrópico.

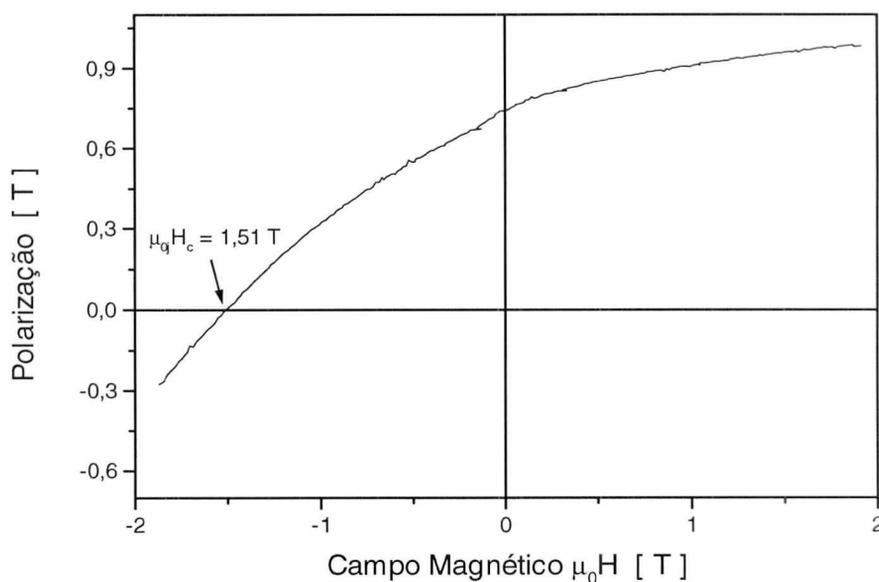


Figura 48: Curva de desmagnetização do melhor ímã HDDR produzido

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi estudar o processamento de materiais magnéticos duros à base de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ . Para isso, partiu-se da liga base  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  na forma de lingote, promoveu-se a sua cominuição a pó com o auxílio da técnica HD e foi efetuada a nitretação deste pó. Para promover o endurecimento magnético, utilizou-se o recurso da pós-moagem do pó nitretado e, também, o processo HDDR, para o refino da microestrutura previamente à nitretação. Durante essas fases do processamento, chegou-se às seguintes conclusões:

- As duas ligas estudadas (material de laboratório e material comercial) apresentaram diferenças na microestrutura. A liga de laboratório apresentou uma microestrutura bifásica, composta de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  e traços de  $\text{SmFe}_3$  nos contornos de grão, sendo perfeitamente adequada para o processamento posterior. A liga comercial apresentou microestrutura semelhante àquela resultante do processo de fusão, com a presença das fases  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{SmFe}_3$  e  $\text{Fe-}\alpha$ . Assim, este material não sofreu uma homogeneização adequada para o processamento posterior;
- Os estudos do processo HD levaram apenas a conclusões qualitativas, devido à grande discrepância dos resultados. Observou-se que no material comercial a decrepitação ocorre mesmo à temperatura ambiente, e isto se deveu à maior presença da fase rica em samário, pois esta fase pode absorver  $\text{H}_2$  à temperatura ambiente, e como possui interface coerente com o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , transmitiu este efeito à liga como um todo. O material de laboratório necessitou de ativação térmica, com temperatura de, no mínimo,  $180^\circ\text{C}$ . Entretanto, uma vez começado o processo, este se manteve, mesmo a temperaturas inferiores. O tempo de bombeamento prévio,

assim como a quantidade de material processada também são importantes, pois a limpeza superficial, que é determinante para a ativação do processo, depende destes fatores. Após uma sequência de ensaios, chegou-se a um procedimento padrão: 30 g de material necessitam de 3 horas de bombeamento para que ocorra decrepitação do material comercial à temperatura ambiente, com hidrogenação a 0,9 bar;

- O particulado resultante do processo HD, apresentou distribuição do tamanho de partículas larga, variando desde cerca de  $1\mu\text{m}$  até mais de  $100\mu\text{m}$ . Após peneiramento em peneira de  $38\mu\text{m}$ , verificou-se que o pó comercial apresentou um efeito de separação: a parte grossa do pó ( $TP > 38\mu\text{m}$ ) apresentou bastante  $\text{Fe-}\alpha$ , enquanto que a parte fina ( $TP < 38\mu\text{m}$ ) quase não apresentou este elemento. Atribuiu-se este comportamento à ductilidade do Fe, que relaxou as tensões provocadas pelo hidrogênio, fazendo com que as partículas que continham este elemento ficassem maiores. O pó peneirado com  $38\mu\text{m}$  apresentou TP médio de  $25\mu\text{m}$  e teor de  $\text{H}_2$  da ordem de 0,52%, e este foi usado para os processamentos posteriores;
- Os estudos de nitreção, revelaram que para a temperatura de  $450^\circ\text{C}$  são necessárias 20 horas de tratamento para a nitreção completa do pó. Ensaios de pós-moagem deste pó revelaram que se pode atingir a coercividade máxima de cerca de 1,0 T, para 15 horas de moagem em moinho vibratório;
- Os estudos do processo HDDR revelaram que a decomposição por hidrogênio se inicia na periferia da partícula, avançando para o centro com o tempo. Para a temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , é necessário 1 hora para a decomposição completa do material. A recombinação foi feita a  $760^\circ\text{C}$  por 1 hora, e o tamanho de grão resultante ficou, em grande parte do material, abaixo de  $1\mu\text{m}$ , mas chegando a até  $5\mu\text{m}$  e determinadas regiões.
- O pó HDDR apresentou inicialmente um valor de coercividade máximo de 0,83 T, após nitreção a  $450^\circ\text{C}$  por 20 horas. Verificou-se que este valor, abaixo do esperado, se deveu à presença de  $\text{Fe-}\alpha$ , devido à decomposição da liga na nitreção. Visando minimizar este problema, efetuaram-se ciclos diretos de processamento, realizando-se a nitreção imediatamente após o HDDR, sem retirar o material do reator, atingindo-se a coercividade de 1,2 T, e após vários

ensaios chegou-se à conclusão que este valor é decorrente das condições de processamento empregadas, especialmente matéria-prima, ausência de "glove box" e campo magnético de medição de, no máximo, 2 T. Entretanto, uma amostra de material atingiu o valor de coercividade de 1,5 T. Este ímã foi obtido com um pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  produzido pelo processo HD, moído e peneirado, com tamanho de partículas menor que 38  $\mu\text{m}$ , decomposto por hidrogênio a 600°C por 1 hora e recombinado a 760°C, também por uma hora, e finalmente nitretado a 450°C por 20 horas. Este valor é compatível com os dados da literatura e adequado para aplicações em ímãs permanentes consolidados por resina.

Para trabalhos futuros sugere-se o estudo de moagem tradicional assistida por hidrogênio, para aumentar a eficiência do processo, visto que o hidrogênio facilita bastante o processo de moagem.

Outro ponto importante a ser explorado é o estudo de técnicas alternativas para a constituição da liga base  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , como "mechanical alloying" e solidificação rápida ("melt-spinning"), visando uma matéria prima de melhor qualidade para a nitretação, o que sem dúvida implica em ímãs permanentes de melhores propriedades magnéticas.

Por fim, sugere-se o estudo da técnica HDDR visando obter pós anisotrópicos, e também o processamento de quantidades maiores de material, pois sabe-se que este ainda é um dos pontos fracos da técnica.

## CAPÍTULO 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [ 1 ] COEY, J.M.D. *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, Oxford Science Publications, Oxford-Inglaterra, 1996.
- [ 2 ] COEY, J.M.D. e SUN, H. *Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia*, J. Magn. Magn. Mater, 87 (1990), L251-254
- [ 3 ] COEY, J.M.D., SUN, H., OTANI, Y. e HURLEY, D.P.F. *Gas-phase carbonation of  $R_2Fe_{17}$ ;  $R=Y,Sm$* , J. Magn. Magn. Mater, 98 (1991) 76.
- [ 4 ] KATTER, M., WECKER, J., KUHRT, C., SCHULTZ, L. e GRÖSSINGER, R. *Magnetic properties and thermal stability of  $Sm_2Fe_{17}N_x$  with intermediate nitrogen concentrations*, J. Magn. Magn. Mater, 117 (1992), 419-427.
- [ 5 ] CALLISTER, W.D. *Materials science and engineering: an introduction*, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova York-EUA, 1994.
- [ 6 ] CULLITY, B.D. *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley Pub. Company, Massachusetts-EUA, 1972.
- [ 7 ] HOFFER, G. e STRNAT, K.J. IEEE Trans Magn., MAG 2 (1966), 487.
- [ 8 ] STRNAT, K.J., HOFFER, G., OLSON, J., OSTERSTAG, W. e BECKER, J.J. J. Appl. Phys., 38 (1967), 1001.

- 
- [ 9 ] SAGAWA, M., FUJIMURA, S., TOGAWA, H. YAMAMOTO, H. e MATSUURA, Y.  
J. Appl. Phys., 55 (1984) 2083.
- [10] CROAT, J.J., HERBST, F., LEE, R.W. e PINKERTON, F.E. Appl. Phys. Lett, 44  
(1984), 148.
- [11] COEY, J.M.D. e HURLEY, D.P.F. *New interstitial rare-earth iron intermetallics  
produced by gas-phase reaction*, J. Magn. Magn. Mater, 104-107 (1992) 1098-  
1101.
- [12] SKOMSKI, R. *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, editado por J.M.D. Coey,  
Oxford Science Publications, Oxford-Inglaterra, 1996.
- [13] BLOCK, G. e JEITSCHKO, W. *Ternary carbides  $Ln_2Mn_{17}C_{3-x}$  ( $Ln=La, Ce, Pr, Nd,$   
 $Sm$ ) with filled  $Th_2Zn_{17}$  type structure*, Inorg. Chem., 25 (1986), 279.
- [14] HIGANO, S., YAMAGATA, K., TOKORO, K., FUKUDA, M. e KAMINO, K.  
*Magnetic properties of RE-TM-N system*, IEEE Trans. Magn., 23 (1987), 3098
- [15] WANG, X.-Z., DONNELLY, K., COEY, J.M.D., CHEVALIER, B., ETOURNEAU, J.  
e BERLUREAU, T. *Hydrogen absorption and desorption in  $Nd_2Fe_{17}$  and  
 $Sm_2Fe_{17}$* , J. Mater. Sci., 28 (1988), 329.
- [16] KOJIMA, H. *Ferromagnetic Materials*, vol 3, ed. E.P.Wohlfahrt, Elsevier Science  
Publications, Amsterdam-Holanda, 1982.
- [17] STRNAT, K.J. *Ferromagnetic Materials*, vol 4, ed. E.P.Wohlfahrt e K.H.J.  
Buschow, Elsevier Science Publications, Amsterdam-Holanda, 1982.
- [18] MÜLLER, K.-H., CAO, L., DEMPSEY, N.M. e WENDHAUSEN, P.A.P.  *$Sm_2Fe_{17}$   
Interstitial Magnets*, J. Appl. Phys., 1995.
- [19] KUBASCHEWSKY, O. *Iron-binary phase diagrams*, Springer Verlag, Düsseldorf-  
Alemanha, 1982.
- [20] LAVIELLE, D., PERE, D. e REVEL, R.  *$Sm_2Fe_{17}N_3$  coercive powders: correlations  
between processing parameters and magnetic properties*, Proc. 13<sup>th</sup> Work  
Shop on RE Magnets & their Applications, Birmingham-Inglaterra, 1994, 813-  
823.
- [21] PLATTS, A.E., HARRIS, I.R. e COEY, J.M.D. *Improvement in the cast structure of  
 $Sm_2Fe_{17}$  alloys by niobium additions*, J. Alloys and Comp., 185 (1992), 251-  
258.

- 
- [22] HU, B.P., RAO, X.L., XU, J.M., LIU, G.C., CAO, F., DONG, X.L., LI, H., YIN, L. e ZHAO, Z.R. *Magnetic properties of  $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}N_y$  nitrides ( $M=Co, Ni, Al, Ti, V$ )*, J. Magn. Mater, 114 (1992), 138-144.
- [23] HARRIS, I.R., EVANS, J. e NYHOLM, P. British Patent No. 4827114, 1979.
- [24] HARRIS, I.R. *The use of hydrogen in the production of Nd-Fe-B - type magnets and in the assessment of Nd-Fe-B - type alloys and permanent magnets - an update*, Proc. 12<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Camberra-Austrália, 1992, 347-371.
- [25] HARRIS, I.R. *The potential of the HD-Process in permanent magnet production*, Proc. 9<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Bad Soden-Alemanha, 1987, 249-265.
- [26] KIANVASH, A. e HARRIS, I.R. J. Mat. Science, 19 (1984), 353.
- [27] KIANVASH, A. e HARRIS, I.R. J. Mat. Science, 20 (1985), 682.
- [28] RYAN, D.H. e COEY, J.M.D. J.Phys, E19 (1986), 693.
- [29] WENDHAUSEN, P.A.P., GEBEL, B., DEMPSEY, N.M., MÜLLER, K.-H. e COEY, J.M.D. *Preparation of coercive  $Sm_2Fe_{17}N_x$  by HDDR*, Proc. 13<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Birmingham-Inglaterra, 1994, 831-840.
- [30] CHRISTODOULOU, C.N. e TAKESHITA, T. *Hydrogenation and nitrogenation of  $SmFe_2$* , J. Alloys and Comp, 194 (1993), 31-40.
- [31] CHRISTODOULOU, C.N. e TAKESHITA, T. *Hydrogenation and nitrogenation of  $SmFe_3$* , J. Alloys and Comp, 191 (1993), 279-285.
- [32] TRAEBERT, H.A., WENDHAUSEN, P.A.P., LEMOS, J.A. e TAYLOR, T.R. *Preparation of coercive  $Sm_2Fe_{17}N_3$  powder for permanent magnet application*, First Int. Latin American Cong. on Powder Metallurgy, Águas de Lindóia, 1997.
- [33] MACHIDA, K.-I., YAMAMOTO, E. e ADACHI, G.-Y. *Plasma nitriding of  $Sm_2Fe_{17}$* , J. Alloys and Comp, 193 (1993), 271-273.
- [34] COEY, J.M.D., SKOMSKI, R. e WIRTH, S. *Gas-phase interstitial modification of rare earth intermetallics*, IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 2332-2337.
- [35] WENDHAUSEN, P.A.P., GEBEL, B., ECKERT, D. e MÜLLER, K.-H. *Effect of milling on the magnetic and microstructural properties of  $Sm_2Fe_{17}N_x$  permanent magnets*, J. Appl. Phys., 75 (1994) 6018-6020.

- 
- [36] KOBAYASHI, K., SKOMSKI, R. e COEY, J.M.D. *Dependence of coercivity on particle size in  $Sm_2Fe_{17}N_3$  powders*, J. Alloys and Compounds, 222 (1995), 1.
- [37] HARRIS, I.R. *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, editado por J.M.D. Coey, Oxford Science Publications, Oxford-Inglaterra, 1996.
- [38] KATTER, M., WECKER, J. e SHULTZ, L. *Structural and hard magnetic properties of rapidly solidified Sm-Fe-N*, J. Appl. Phys., 70 (1991), 3188.
- [39] OTANI, Y., MOURIKAKA, A., SUN, H., COEY, J.M.D., DEVLIN, E. e HARRIS, I.R. *Metal bonded  $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$  magnets*, J. Appl. Phys., 69 (1991) 6735-6737.
- [40] WENDHAUSEN, P.A.P., ECKERT, D., HANDSTEIN, A. e MÜLLER, K.-H. *Shape of demagnetization curves and grain-size distribution of zinc-bonded  $Sm_2Fe_{17}N_x$  permanent magnets*, Phys. Stat. Sol., (a) 127 (1992), K45.
- [41] RODEWALD, W., VALICESCU, M., WALL, B. e REPEL, G.W. *Preparation and characterization of bonded anisotropic  $Sm_2Fe_{17}N_x$  magnets*, Proc. 12<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Camberra-Austrália, 1992, 191.
- [42] SUZUKI, S. e MIURA, T. *Magnetic properties of  $Sm_2Fe_{17}N_x$  powder and bonded magnet*, IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 994-997.
- [43] TAKESHITA, T. e NAKAYAMA, R. Proc. 10<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Kyoto-Japão, 1989, 551.
- [44] MCGUINNESS, P.J., ZHANG, X.J., YIN, X.J. e HARRIS, I.R. *Hydrogenation disproportionation desorption (HDD): an effective processing for Nd-Fe-B - type magnets*, J. Less-Com. Met., 158 (1990), 359.
- [45] MCGUINNESS, P.J., ZHANG, X.J., FORSYTH, H. e HARRIS, I.R. *Disproportionation in  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$  - type hydrides*, J. Less-Com. Met., 162 (1990), 379.
- [46] TAKESHITA, T. e NAKAYAMA, R. Proc. 11<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Pittsburgh-EUA, 1990, 49.
- [47] TAKESHITA, T. e NAKAYAMA, R. Proc. 12<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Camberra-Austrália, 1992, 670.
- [48] NAKAYAMA, R. e TAKESHITA, T. *Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B system during the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process*, J. Appl. Phys., 74 (1993) 2719.

- 
- [49] SUGIMOTO, S., NAKAMURA, H., OKADA, M. e HOMMA, M. Proc. 12<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Camberra-Austrália, 1992, 372.
- [50] ZHOU, S., YANG, J., ZHANG, M., MA, D. LI, F. e WANG, R. Proc. 12<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, Camberra-Austrália, 1992, 44-59.
- [51] CHRISTODOULOU, C.N. e TAKESHITA, T. *Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>-nitride-based permanent magnets produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR)*, J. Alloys and Comp, 196 (1993), 155-159.
- [52] DEMPSEY, N.M., WENDHAUSEN, P.A.P., GEBEL, B., MÜLLER, K.-H. e COEY, J.M.D. *Improvement of the magnetic properties of HDDR Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>*, J. Magn. Mater, 157/158 (1996), 99-100.
- [53] CHRISTODOULOU, C.N. e TAKESHITA, T. *Hydrogenation of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>*, J. Alloys and Comp, 194 (1993), 113-117.
- [54] DEMPSEY, N.M. *Development of coercivity in Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>; HDDR processing and swift heavy ion irradiation*, Tese de doutorado, UD-Trinity College, Irlanda, 1998.
- [55] RAAG, O.M., NAGEL, H., KEEGAN, G. e HARRIS, I.R. *Recent developments in the study of HDDR materials*, Proc. 14<sup>th</sup> Work Shop on RE Magnets & their Applications, São Paulo, 1996, 8-27.