

CARLOS ANTONIO QUEIROZ

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE INTERSTICIAIS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ PROCESSADOS EM
PÓS-DESCARGAS DE PLASMA EXCITADO POR MICROONDAS E
SOB MISTURAS GASOSAS ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$)**

**Março
2002**

CARLOS ANTONIO QUEIROZ

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE INTERSTICIAIS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ PROCESSADOS EM
PÓS-DESCARGAS DE PLASMA EXCITADO POR MICROONDAS E
SOB MISTURAS GASOSAS ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$)**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciências
e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de
Santa Catarina para obtenção do grau de Doutor.

Orientador: Prof. ABIO VALERIANO DE ANDRADES
PINTO

Março
2002

CARLOS ANTONIO QUEIROZ

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE INTERSTICIAIS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ PROCESSADOS EM
PÓS-DESCARGAS DE PLASMA EXCITADO POR MICROONDAS E
SOB MISTURAS GASOSAS ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$)**

**ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA COM FINALIDADE DE OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

Prof. ABIO VALERIANO DE ANDRADES PINTO
Dr. (UFSC) – ORIENTADOR

Prof. DACHAMIR HOTZA,
Dr. (UFSC) – COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA

Prof. ALOÍSIO KLEIN
Dr. (UFSC) (Presidente)

Prof. SÉRGIO GAMA
Dr. (UNICAMP) - Relator

Prof. CLÁUDIO ROBERTO LOSEKANN, Dr.
(ETFSC)

Prof. JOEL MUZART
Dr. (UFSC)

Prof. TED RAY TAYLOR
Dr. (UFSC)

Aos meus pais, pelo exemplo de dedicação.
À Angélica pelo companheirismo de todas as horas.
Ao Jonathan, Franklin e Daniel
referências do querer, do fazer e do viver.

AGRADECIMENTOS

Ao incentivo dos amigos de Medianeira - Paraná: Juraci Lemos e esposa (Kátia), Bruno, Ana, Almiro Weiss e esposa (Nilce);

Aos amigos, de início de curso, Lisiane, Cesarino, Luciana, Marlei e Vaneide por nossas horas de estudos;

Ao amigo Josinaldo Leite, pela sua dedicação empregada no início de nossas atividades experimentais,

À direção da Escola Técnica Federal de Santa Catarina (ETFSC) representada pelos professores Juarez Pontes e Anésio, pelo apoio que viabilizou minha permanência em Florianópolis e a conclusão deste trabalho;

Aos colegas do grupo de Física da ETFSC, em especial aos amigos Sérgio Uda e Alberto Barbosa; pelo apoio permanente;

Aos colegas de laboratório Maria Antônia, Ivani, Heloisa, Fernando(s), Raquel, Prof. Hugo, Alexandre, Rodrigo, Cristiano, Gisele e Mateus por esses anos de boa convivência e trabalho;

Aos Stive (Cobus) e Milton Cinelli pelas conversas amistosas e motivadoras;

Ao professor Dachamir (coordenador) e à secretária Rosângela pelo atendimento na Coordenação;

Ao técnico Joaquim pelo empenho em nos fornecer soluções na parte de instrumentação;

Ao professor Ted Ray Taylor pelas discussões e sugestões no trabalho;

Ao professor Abio pela dedicada e constante orientação deste trabalho.

RESUMO

A inserção de átomos de: hidrogênio; carbono ou nitrogênio nos interstícios da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ promove melhorias em suas figuras de mérito magnético. Geralmente a modificação intersticial é realizada através da reação gás-sólido, em atmosfera gasosa a volume constante. Neste trabalho investigou-se os efeitos, sobre as propriedades magnéticas, de intersticiais produzidos na pós-descarga de plasmas excitados por microondas e alimentados por N_2 , $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$ e $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$. Tomou-se como variáveis de processamento: tamanho de partículas, tempo, temperatura no interior do reator, massa da amostra, fluxos e misturas gasosas. A caracterização das propriedades magnéticas foi gerada a partir de medidas de momentos magnéticos, em função do campo magnético aplicado, realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM); enquanto que o grau de modificação intersticial e o nível de degradação da liga foram monitorados por difratometria de raios-X (DRX). Também foram utilizadas outras técnicas complementares, e não menos importantes, como o ganho percentual de massa, análise elemental (CHN), efeito Kerr, microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). Embora a pós-descarga de plasmas alimentados por N_2 , excitados por microondas, produzam modificações intersticiais na liga mãe, os resultados mais relevantes alcançados foram com misturas $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$ e $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$.

ABSTRACT

Interstitial modification of the alloy $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ by N, C and H atoms leads to enrichment of the magnetic properties of the alloy. Although interstitial atoms can be introduced in a constant volume gas atmosphere, here the use of the afterglow of a microwave excited plasma was investigated with various gas mixture: N_2 , $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$, $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$. The process control variables were: particle size, time, temperature, sample mass, gas flow rate and gas mixture. The figure of merit of magnetic properties was obtained from the measurement of magnetic polarization in the easy and hard directions, using a vibrating sample magnetometer (VSM). The lattice expansion of the processed material was monitored by X-ray powder diffraction. We also investigated other physical properties of the processed alloy using the following techniques: the amount of N_2 absorbed by weighing before and after processing and by elemental analysis; Kerr effect, optical and scanning electron microscopy. Although the afterglow of a microwave excited plasma, using only N_2 gas, can produce introduction of interstitial nitrogen in the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy, the use of the mixtures $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$ and $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$ in the reactor lead to greatly improved figures of merit.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho de estruturas cristalinas: (a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ e (b) $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Os sítios intersticiais ocupados pelo nitrogênio ou carbono são 6(h) e 9(e)	24
Figura 2 – Desenho do diagrama de fases do sistema Fe-Sm	33
Figura 3 – Gráfico do espectro de emissão 380nm a 392nm na mistura ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$). $p = 1,9$ Torr, $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$. A justaposição corresponde às variações de % CH_4 na mistura suficiente para que ocorra a saturação de emissão característica do CN.....	41
Figura 4 – Gráfico das intensidades de emissões da cabeça de banda 388,4nm em função do % CH_4 na mistura ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$). $p = 1,9$ Torr, $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$	42
Figura 5 – Gráfico de intensidades de emissões da banda 486,3nm, característica do hidrogênio, em função do percentual de CH_4 na mistura ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$), $p = 1,9$ Torr e $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$	44
Figura 6 – Gráfico da intensidade de emissão da banda 337,2nm, característica do NH em função do percentual de CH_4 na mistura ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$), $p = 1,9$ Torr e $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$	44
Figura 7 – Desenho do esquema do magnetômetro de amostra vibrante	47
Figura 8 – Desenho esquemático do sistema para nitretação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	53
Figura 9 – Desenho esquemático da fonte auxiliar de aquecimento e seus principais componentes. Detalhe (9) da Figura 8	55
Figura 10 – Gráfico de curvas de desmagnetização, em função do campo efetivo, nas direções fácil (J_f) e difícil (J_d) para a liga não nitretada, (J_{fnn}); e nitretada (J_{dni}). Condições de processamento: $p = 1,9$ Torr, $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$, $T = 525^\circ\text{C}$	62
Figura 11 – Gráfico do comportamento da pressão em função do tempo no interior do reator.....	65
Figura 12 – Gráfico da Curva de aferição de temperatura no porta amostra	67
Figura 13 – Gráfico de testes de estabilidade de temperatura no porta amostra e respectivas curvas de aquecimento-resfriamento: $F_{\text{N}_2} = 400\text{sccm}$, $p = 1,9$ Torr, $T = 450^\circ\text{C}$, 500°C , 550°C e 600°C	68
Figura 14 – Desenho do fluxograma indicando alternativas de processamento e técnicas de caracterização de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	70

Figura 15 - Fotomicrografia da superfície do lingote indicando a presença das fases: Fe- α (escura) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (cinza) e $\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$ (clara).....	71
Figura 16 – Desenho do difratogramas da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, (1) pó de TP < 38 μm , (2) pó de TP > 38 μm	73
Figura 17 – Gráfico da distribuição do tamanho de partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, TP < 38 μm	74
Figura 18 – Gráfico de mérito magnético do intersticial produzido: (1) homogeneizado o pó, t = 80min = 4 x 20min e (2) t = 80min. $F_{\text{N}_2} = 400\text{sccm}$, p = 1,91 Torr, T = 500°C, nitretação em plasma.....	77
Figura 19 – Gráfico do comportamento de propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função da massa de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ acondicionada no porta amostra. Fixos: $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $F_{\text{H}_2} = 20\text{sccm}$, t = 2,4.10 ³ s, p = 1,9 Torr, T = 525°C.....	82
Figura 20 – Gráfico do comportamento do ganho de massa do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função da massa de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ acondicionada no porta-amostra. Fixos: $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $F_{\text{H}_2} = 20\text{sccm}$, t = 2,4.10 ³ s, p = 1,9 Torr, T = 525°C.....	83
Figura 21 – Gráfico do comportamento de propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função do tempo de alimentação de fluxo de CH_4 no processamento. $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{\text{CH}_4} = 4\text{sccm}$, p = 1,9 Torr, t = 1,8.10 ³ s	87
Figura 22 – Gráfico do comportamento do produto $(\text{BH})_{\text{Max}}$ do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função do tempo de alimentação de fluxo de CH_4 no processamento $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{\text{CH}_4} = 4\text{sccm}$, p = 1,9 Torr, t = 1,8.10 ³ s.....	88
Figura 23 – Gráfico do comportamento do ganho percentual de massa, em função do tempo de alimentação do CH_4 no processamento. $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{\text{CH}_4} = 4\text{sccm}$, p = 1,9 Torr, t = 1,8.10 ³ s.....	88
Figura 24 – Gráfico do comportamento das figuras de mérito magnético do intersticial em função do percentual de CH_4 na mistura. $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, p = 1,9 Torr, t = 2.4.10 ³ s.....	89
Figura 25 – Gráfico do comportamento das figuras de mérito magnético do intersticial em função do tempo de manutenção do CH_4 na mistura. $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{(\text{CH}_4 + \text{H}_2)} = 4\text{sccm}$, p = 1,9 Torr, t = 2.4.10 ³ s.....	91
Figura 26 – Gráfico do comportamento do produto $(\text{BH})_{\text{Max}}$ de intersticiais em função do tempo de manutenção do CH_4 na mistura. $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{(\text{CH}_4 + \text{H}_2)} = 4\text{sccm}$, p = 1,9 Torr, t = 2.4.10 ³ s.....	92

- Figura 27 – Ganho percentual de massa (% DM) em função do tempo de manutenção do CH_4 na mistura. $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{(\text{CH}_4 + \text{H}_2)} = 4\text{sccm}$, $p = 1,9$ Torr, $t = 2,4 \cdot 10^3 \text{s}$ 93
- Figura 28 – Gráfico do comportamento das figuras de magnético em função do tipo de mistura gasosa: $F_{\text{N}_2} = F_{\text{H}_2} = 40\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3 \text{s}$, $T = 525^\circ\text{C}$, $p = 1,9$ Torr, (1) liga não tratada, (2) N_2 , (3) $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$, (4) $(\text{N}_2 + \text{CH}_4)$, (5) $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$, $t_{\text{CH}_4} = 2,4 \cdot 10^3 \text{s}$, (6) $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)^*$, $t_{\text{CH}_4} = 0,3 \cdot 10^3 \text{s}$.. 94
- Figura 29 – Fotomicrografias do intersticial para diversos tempos de moagens: (a) 0 s, (b) $3,6 \cdot 10^3 \text{s}$ (c) $7,2 \cdot 10^3 \text{s}$ e $28,8 \cdot 10^3 \text{s}$. Aumento 2500X. Condições de produção do intersticial: $p = 1,9$ Torr, $\text{Fl}_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $\text{Fl}_{\text{H}_2} = 20\text{sccm}$, $t_{\text{N}_2} = t_{\text{H}_2} = 2,4 \cdot 10^3 \text{s}$, $T = 525^\circ\text{C}$ 97
- Figura 30 – Fotomicrografia do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ consolidado em matriz polimérica: moído por $3,6 \cdot 10^3 \text{s}$. $p = 1,9$ Torr, $\text{Fl}_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $\text{Fl}_{\text{H}_2} = 20\text{sccm}$, $\text{Fl}_{\text{CH}_4} = 10\text{sccm}$; $t_{\text{N}_2} = t_{\text{H}_2} = 2,4 \cdot 10^3 \text{s}$, $t_{\text{CH}_4} \approx t_{\text{N}_2}/10$. 99
- Figura 31 – Gráfico da distribuição de tamanhos de partículas em função do tempo de moagem. Condições de produção do intersticial na legenda da figura anterior 100
- Figura 32 – Gráfico do comportamento da coercividade do intersticial em função do tempo de moagem..... 101
- Figura 33 – Gráfico do efeito do tempo de moagem no intersticial sobre a remanência (B_r) e no parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina 101
- Figura 34 – Gráfico da evolução dos difratogramas de intersticiais, para diversos tempos de moagens 102
- Figura 35 – Gráfico da evolução da polarização na direção fácil (J_f) em função do intervalo de diâmetro médio de partícula e de mistura gasosa. $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$; $F_{(\text{N}_2 + \text{H}_2)} = 60\text{sccm}$; $F_{(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)} = 80\text{sccm}$; $t_{\text{N}_2} = t_{\text{H}_2} = 2,4 \cdot 10^3 \text{s}$; $t_{\text{CH}_4} = 3 \cdot 10^2 \text{s}$; $T = 525^\circ\text{C}$, $p = 2,0$ Torr(0,27 kPa)..... 103
- Figura 36 – Gráfico do desempenho da polarização na direção difícil (J_d) em função do intervalo de diâmetro médio de partícula e de mistura gasosa. Demais detalhes de processamento mencionado na legenda da figura anterior..... 104
- Figura 37 – Fotomicrografia do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 105

Figura 38 – Gráfico da evolução de difratogramas da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em função da distribuição de tamanhos de partículas.....	105
Figura 39 – Gráfico do comportamento da coercividade, $\mu_0 j H_c$, em função do intervalo de diâmetro médio de partícula e do tipo de mistura gasosa	107
Figura 40 – Fotomicrografias do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ tratado nas seguintes condições: (a) $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$, (b) $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$. Demais condições de ensaio, conforme legenda da Figura 4.14	109
Figura 41 – Fotomicrografia de partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ tratadas em misturas $(\text{N}_2 + \text{CH}_4)$	110
Figura 42 – Fotografia de lingote tratado na pós-descarga de plasmas de N_2 . $p = 1,9 \text{ Torr}$, $T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 40 \text{ sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3 \text{ s}$	112
Figura 43 – Fotografia de lingote tratado na pós-descarga de plasmas de $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$. $p = 1,9 \text{ Torr}$, $T = 525^\circ\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $F_{\text{H}_2} = 20\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3 \text{ s}$	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Unidades magnéticas e fatores de conversão.....	21
Tabela 2 – Propriedades magnéticas intrínsecas de algumas substâncias ferromagnéticas	22
Tabela 3 – Propriedades magnéticas de materiais magnéticos, $TR_2Fe_{17}N_x$	26
Tabela 4 – Valores das propriedades magnéticas de interesse de algumas ligas $R_2Fe_{17}M_x$ ($M = N,C,N$)	34
Tabela 5 – Composição de fases presentes no lingote de Sm_2Fe_{17}	72
Tabela 6 – Contribuição volumétrica das fases Sm_2Fe_{17} , Fe- α , e $SmFe_2/SmFe_3$, presentes no lingote	72
Tabela 7 – Propriedades magnéticas da liga Sm_2Fe_{17} , TP < 38 μm , e do intersticial Produzido a volume constante: $t = 1,8 \cdot 10^4 s$ (5h); $T = 450^\circ C$, $p = 600$ Torr....	75
Tabela 8 – Figuras de mérito magnético de intersticiais $Sm_2Fe_{17}N_x$ produzido na pós- descarga de plasma de N_2 . Condições de ensaio: $p = 1,9$ Torr, $T = 500^\circ C$, $t = 4,8 \cdot 10^3 s$, $F_{N_2} = 20$ sccm	78
Tabela 9 – Figuras de mérito magnético do intersticial e ganho de massa. Fixos: $F_{N_2} = 40$ sccm, $F_{H_2} = 20$ sccm, $t = 2,4 \cdot 10^3 s$, $p = 1,9$ Torr, $T = 525^\circ C$	84
Tabela 10 – Resultados de análise elemental realizadas em intersticiais produzidos com: $p = 1,9$ Torr, $T = 525^\circ C$, $F_{N_2} = 40$ sccm, $F_{H_2} = 20$ sccm, $F_{CH_4} = 8$ sccm, exceto em (3) $t_{CH_4} = 0,3 \cdot 10^3 s$; (5) $F_{CH_4} = 20$ sccm; $t_{N_2} = t_{H_2} = t_{CH_4} = 2,4 \cdot 10^3 s$.	111

LISTA DE SÍMBOLOS

$(BH)_{Max}$	produto energia-máxima
B_r	Remanência
CHN	Carbono-Hidrogênio-Nitrogênio
DC	Descarga gerada por corrente contínua
DJ	Parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina
DM%	Ganho percentual de massa
DRX	Difratometria de raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTP	Distribuição de tamanho de partículas
F	Fluxo gasoso
H_A	Campo Anisotrópico
HD	<i>Hydrogen Decrepitation</i>
IHAD	<i>Interstitial Hydrogen Absorption Desorption</i>
J_d	Polarização na direção dura
J_e	Polarização espontânea
J_f	Polarização na direção fácil
jH_c	Coercividade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
p	pressão
T	Temperatura
t	Tempo de ensaio
T_C	Temperatura de Curie
T_E	Temperatura de estabilidade térmica
TP	Tamanho de Partículas
TR-MT	Terras-Raras, Metal de Transição
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 Materiais Magnéticos Permanentes	20
2.2 Materiais Magnéticos Permanentes à base de (TR-MT)	23
2.3 Intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	26
2.4 Fundamentos das técnicas experimentais utilizadas.....	37
2.4.1 No processamento - Plasma.....	37
2.4.2 Espectroscopia óptica de emissão.....	40
2.4.3 Na análise do intersticial – Análises macroscópicas	45
2.4.3.1 Caracterização Superficial	45
2.4.3.2 Domínios Magnéticos – Efeito Kerr.....	45
2.4.3.3 Agregação de massa.....	46
2.4.3.4 Momento Magnético	47
2.4.3.5 – Análise Térmica – DSC (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>).....	48
2.4.4 Na análise do intersticial – Análises microscópicas.....	49
2.4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
2.4.4.2 Difratometria de raios-X (DRX)	50
2.4.4.3 Análise elemental – Método da combustão – Analisador CHN.....	51
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	52
3.1 Montagem experimental	52
3.1.1 Fonte auxiliar de aquecimento	55
3.2 Condições do reator para processamento do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	57
3.2.1 Limpeza interna do tubo de quartzo do reator	57
3.2.2 Alimentação do reator	58
3.2.3 Abertura da descarga	58
3.2.4 Resfriamento do sistema	59
3.2.5 Retirada da amostra do reator	59
3.3 Liga Utilizada	59
3.3.1 Pulverização do lingote de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	60
3.4 Preparação de amostras aos processos de análise	61

3.4.1	Medidas Magnéticas	61
3.4.2	Preparação Metalográfica das Amostras	63
3.4.3	Difratometria de raios-X	64
3.5	Controle do sistema	64
3.5.1	Eficiência do sistema de vácuo	65
3.5.2	Aferição da fonte auxiliar de aquecimento.....	67
3.5.3	Comportamento de ciclos de aquecimento-resfriamento do sistema	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	Caracterização da Liga utilizada	71
4.2	Resultados preliminares na produção do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ – Propriedades Magnéticas	75
4.2.1	Intersticiais produzidos a volume constante	75
4.3	Intersticiais produzidos na pós-descarga de N_2	76
4.3.1	Efeitos derivados das alterações no reator.....	76
4.4	Efeito de misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$)	80
4.4.1	Expectativas	80
4.4.2	Parâmetros de controle	80
4.5	Efeito de misturas ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$)	85
4.5.1	Expectativas	85
4.5.2	Parâmetros de controle	86
4.6	Efeito de misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$)	89
4.6.1	Expectativas	89
4.7	Influência da granulometria	94
4.7.1	Expectativa	94
4.7.2	Endurecimento magnético de intersticiais produzidos em ($\text{N}_2 + \text{H}_2$)	95
4.7.3	Endurecimento magnético de intersticiais produzidos em misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$)*	98
4.7.4	Efeito do tamanho de partícula e mistura gasosa nas propriedades magnéticas dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	102
4.8	Resultados complementares obtidos com auxílio de técnicas de análise	108
4.8.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	108
4.8.2	– Análise Elemental	110
4.8.3	– Domínios Magnéticos – Efeito Kerr	111

5 CONCLUSÃO 114

REFERENCIAS 118

ANEXOS 124

Anexo A 125

Anexo B 126

Anexo C 127

Anexo D 128

Anexo E 129

Anexo F 130

1 INTRODUÇÃO

A ação a distância é um dos fenômenos naturais que fortemente estimula a curiosidade humana, destacando-se a ação do campo gravitacional próximo da superfície terrestre e, de forma menos freqüente, a ação do campo magnético terrestre sobre uma agulha metálica, de certos materiais denominados de magnéticos. Embora, literalmente, num passado mais distante, estes materiais tenham guiado a humanidade, através do uso da bússola, o entendimento dos fenômenos magnéticos apresentados por Oersted (1820) culminou com a possibilidade de transformação de energia mecânica em elétrica. Este evento certamente se configura como uma importante contribuição para a evolução tecnológica nos últimos séculos.

Necessidades atuais de miniaturização de componentes eletromagnéticos têm conduzido os pesquisadores a investigarem novos materiais magnéticos que apresentem altos valores de produto de energia máximo $(BH)_{\text{Max}}$ (JILES, 1991). Esta importante figura de mérito magnético representa a densidade de energia magnética máxima que o material magnético pode armazenar. Atualmente o mercado de materiais magnéticos é dominado pela ferrite, justificado pelo seu baixo custo, todavia suas aplicações são limitadas devido ao baixo valor de $(BH)_{\text{Max}}$, em torno de 40 kJ/m^3 (CULLITY, 1972).

A descoberta de ligas de composição (TR-MT), (terras-raras, metais de transição), mais precisamente as de composição samário-cobalto, propiciou um aumento de um fator de 10 no produto $(BH)_{\text{Max}}$, (COEY, 1996). Dificuldades posteriores de suprimento de cobalto no mercado reduziram sua comercialização, estimulando pesquisas em ligas de composição (TR-Fe), destacando a de composição $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, que tem seu uso limitado pela sua baixa temperatura de Curie (MULLER, 1993). Perseguindo pesquisas com ligas de composição (TR-Fe), pesquisadores (COEY, 1990) verificaram que a modificação intersticial de ligas

(TR₂-Fe₁₇), através de reação gás-sólido, propiciava a melhoria em suas figuras de mérito magnético, destacando-se as de composição Sm₂Fe₁₇, com propriedades magnéticas semelhantes à precursora, Nd₂Fe₁₄B, porém apresentando temperatura de Curie em torno de 476°C.

Cabe destacar que a maioria expressiva dos trabalhos apresentados na literatura menciona a modificação intersticial através da reação gás-sólido a volume constante; e, em menor número, sob fluxo gasoso. Entretanto, devido à baixa difusividade do nitrogênio ou carbono na rede cristalina do Sm₂Fe₁₇, geralmente a modificação intersticial é realizada na liga pulverizada, em partículas em torno de 40mm, em tempos de processamentos na ordem de dezenas de horas.

Neste trabalho, perseguiu-se a otimização de figuras de mérito magnético de intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x, produzidos na pós-descarga de plasmas, excitados por microondas, alimentados com gases N₂, (N₂ + H₂) e (N₂ + H₂ + CH₄), acompanhada do compromisso de redução de tempo de processamento. Esta opção diferenciada foi creditada, em grande parte, à disponibilidade na pós-descarga de espécies ativas e às temperaturas geradas no plasma. Além disso, esta técnica permite inúmeras possibilidades de níveis de modificação intersticial, determinadas pelos parâmetros de processamento, como: gás utilizado, mistura gasosa, temperatura no interior do reator, tempo de processamento e pressão.

Traçaram-se os seguintes objetivos no presente trabalho:

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral:

Produzir intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ processados na pós-descarga de plasma, excitado por microondas e alimentado com gases de N_2 , H_2 e CH_4 , bem como a caracterização de suas propriedades magnéticas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Aclarar o efeito da homogeneização mecânica, durante o processamento, na formação de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$;
- Estudar o efeito dos seguintes parâmetros de controle no plasma: misturas gasosas (tipo de gás e composição da mistura); fluxo gasoso, pressão, tempo e temperatura, sobre as propriedades magnéticas dos intersticiais produzidos;
- Investigar a resposta espectroscópica de espécies ativas, de interesse, em função do percentual de CH_4 em misturas ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$);
- Medir momentos magnéticos de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ e correlacioná-los às figuras de mérito e aos diversos parâmetros de processamento;
- Usar técnicas de difratometria de raios-X e tentar correlacioná-las às propriedades estruturais e ao desempenho magnético observado (VSM);
- Produzir material para análises metalográfica (granulometria) e de textura de domínios (Efeito Kerr);
- Investigar influências entre os tipos de misturas gasosas e tamanhos de partículas sobre as propriedades magnéticas dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$;

- Alterar o endurecimento magnético através da pulverização mecânica dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

Estruturou-se a apresentação deste trabalho em cinco capítulos, além deste capítulo introdutório, na seguinte seqüência:

- **Capítulo II, apresentação sucinta da teoria, discutindo-se sobre propriedades e processamentos dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ e fundamentos das técnicas utilizadas;**
- **Capítulo III, apresentação do aparato experimental e das técnicas utilizadas;**
 - **Capítulo IV, resultados e discussões;**
 - **Capítulo V, conclusões e sugestões para trabalhos futuros; e**
- **Capítulo VI, referenciam-se as bibliografias citadas no trabalho, e ainda, no Anexo relacionam-se os trabalhos desenvolvidos e apresentados em congressos.**

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais Magnéticos Permanentes

A maioria das aplicações de materiais magnéticos permanentes está baseada na curva de desmagnetização, isto é, na parte da curva de histerese que se encontra no segundo quadrante. Desta curva, podem-se extrair três importantes propriedades magnéticas extrínsecas: a remanência, B_r , a coercividade, jH_c e o produto $(BH)_{Max}$. Materiais magnéticos permanentes são caracterizados por altos valores de remanência, enquanto que a dureza magnética está associada a maiores valores de coercividade. Valores crescentes de produto $(BH)_{Max}$ é determinante na possibilidade de utilização desses materiais em sistemas miniaturizados (JILES, 1989).

Uma substância ferromagnética será utilizada na fabricação de ímãs permanentes se maximizar as seguintes propriedades, chamadas de intrínsecas: a polarização espontânea, J_e , associada à densidade local de alinhamentos de momentos magnéticos; a temperatura de Curie, T_C , associada à temperatura em que o material perde sua magnetização espontânea, tornando-se paramagnético, e o campo anisotrópico H_A , associado à dificuldade de a polarização local girar de uma direção magneticamente preferencial, chamada de direção fácil. Apesar de as propriedades magnéticas associadas, respectivamente, à coercividade, jH_c , e ao campo anisotrópico, H_A , serem expressas em A/m, adotou-se, respectivamente, os produtos $\mu_0 jH_c$ e $\mu_0 H_A$, que, no sistema internacional, são expressas em Tesla (T). A constante μ_0 representa a permeabilidade magnética no vácuo, sendo $\mu_0 = 4.\pi.10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$. Apesar de haver uma tendência de se usar, mais freqüentemente, o sistema de unidades de medidas SI, existem na literatura muitos trabalhos publicados que ainda adotam o sistema

cgs. A Tabela 1 (CALLISTER, 1994) lista as grandezas mais utilizadas e suas respectivas transformações.

Para uma substância considerada perfeita, com respeito à composição e estrutura cristalina, pode-se expressar as propriedades extrínsecas em função das intrínsecas pelas relações (MÜLLER, 1993):

$$(\text{BH})_{\text{Max}} = J_e^2 / 4 \mu_0, \quad (1)$$

$$B_r = J_e, \quad (2)$$

$$jH_c = H_A. \quad (3)$$

Tabela 1 – Unidades magnéticas e fatores de conversão.

Quantidade	Símbolo	Unidades (SI)	Unidades (cgs-emu)	Conversão
Indução magnética	B	T		
Polarização magnética	J	(Wb/m ²)	G	1 G = 10 ⁻⁴ T
Intensidade de campo magnético	H	A/m	Oe	1 Oe = $\frac{10^3}{4\pi}$ A/m
Magnetização	M	A/m	emu/cm³	1 emu/cm ³ = 10 ⁻³ A/m
Produto de Energia	(BH)_{max}	J/m ³	GOe	1 GOe = $\frac{10^{-1}}{4\pi}$ J/m ³

FONTE: adaptado de CALLISTER, 1994, p. 678.

Em materiais reais, estas relações estão distantes de serem atingidas, no entanto a realidade experimental tem mostrado a possibilidade de otimização de algumas propriedades magnéticas em detrimento de degradação de outras. Os seguintes exemplos estão ilustrados na Tabela 2: ferro apresenta $J_e = 2,15$ T, e maiores valores de J_e foram alcançados com Fe₆₅Co₃₅ (2,45 T) e Fe₁₆N₂ (2,9 T), contudo todos acompanhados com baixos valores de campos

anisotrópicos. Estes últimos estão relacionados às ligas com metais de transição, tendo como base estruturas cristalinas altamente simétricas.

Buscar anisotropias mais altas implica em investigar materiais com excelentes propriedades magnéticas e com estruturas cristalina não cúbicas. Entre os possíveis candidatos estavam os óxidos metálicos, carbonetos, boretos, sulfetos e compostos intermetálicos, porém os materiais magneticamente duros, à base de terras-raras, mostraram-se os mais promissores à pesquisa.

Nas últimas décadas, os maiores avanços em termos de produto-energia máximo, $(BH)_{\text{Max}}$, ocorreram com as ligas terras-raras (TR) acopladas aos metais de transição (MT). Nestas ligas, as TR são as responsáveis pela anisotropia magnetocristalina, que é a propriedade que confere a coercividade aos materiais magneticamente duros, enquanto que os elementos MT contribuem com a magnetização e remanência. O primeiro sucesso foi com materiais magnéticos duros de samário-cobalto, SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, cujos valores de propriedades magnéticas intrínsecas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades magnéticas intrínsecas de algumas substâncias ferromagnéticas.

	J_e (T)	$m_0 H_A$ (T)	T_C (°C)
Fe	2,15	0,06	770
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$	2,45	0,04	1000
Fe_{16}N_2	$\geq 2,8$	0,09	540
Ferrite-duro	0,5	1,9	≈ 450
SmCo_5	1,1	29	700...750
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	1,2	8	780...920
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$	1,6	8	310

FONTE: MÜLLER, 1993, p. 3.

Todavia, no início dos anos 80, dificuldades de suprimento de cobalto no mercado alavancaram pesquisas que conduziram ao desenvolvimento de novos materiais magnéticos

permanentes para substituir as ligas de composição Sm-Co. A principal liga desenvolvida foi aquela contendo a composição $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, que apresentou coercividade de 1100 kA/m [1,38 T] e produto-energia de 350 kJ/m^3 , superiores às das ligas Sm-Co. Entretanto, uma desvantagem do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ diz respeito à menor temperatura de Curie, em torno de 300°C , comparada com 720°C alcançada por sua precursora.

2.2 Materiais Magnéticos Permanentes à Base de (TR-MT)

Parece-nos que dois pontos foram determinantes no encaminhamento de pesquisas sobre materiais magnéticos permanentes:

- (1) necessidade de se obter ligas com maiores temperaturas de Curie incorporando as demais propriedades intrínsecas do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$;
- (2) redução de custo, o que conduz às ligas ricas em ferro.

Coey, Sun e Otani (COEY, 1990) e (COEY, 1991) verificaram que os compostos da série $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ tinham a capacidade de absorver, irreversivelmente, nitrogênio através da reação gás-sólido e formar a série de intersticiais $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, $x < 3$. Quando os metais terras-raras são Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Tb, a estrutura cristalina é hexagonal do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, conforme se mostra na Figura 1(a). Para os compostos R_2Fe_{17} , com $\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ e Lu, a estrutura cristalina é romboédrica, do tipo $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, observada na Figura 1(b) (ITOH, 1999).

Cabe ressaltar que os compostos da série $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ exibem: (1) anisotropia planar à temperatura ambiente; (2) temperaturas de Curie relativamente baixas (-33°C ; 420°C), ainda que ricos em ferro. A segunda propriedade é atribuída à menor distância entre os átomos de ferro, levando ao predomínio das interações antiferromagnéticas.

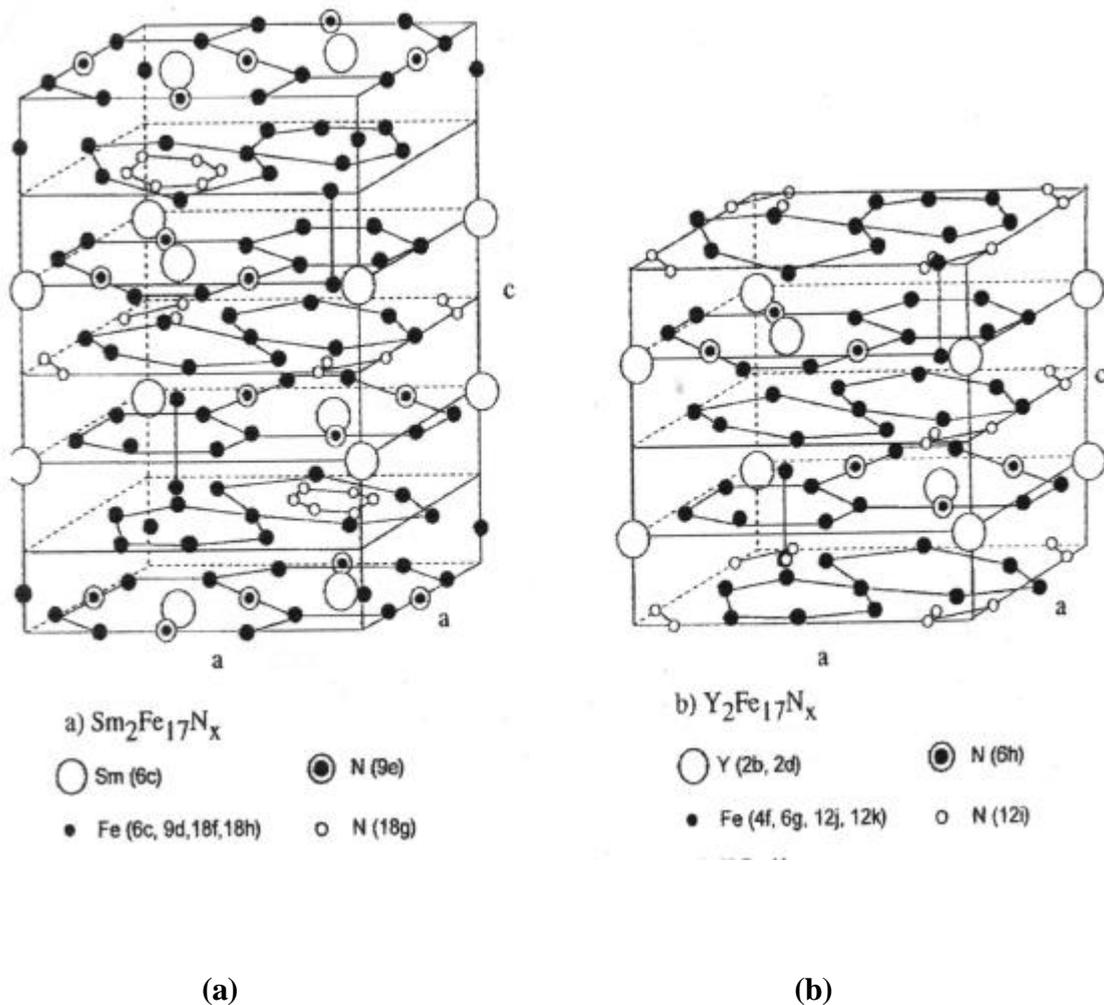


Figura 1 – Desenho de estruturas cristalinas: (a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ e (b) $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, (ITOH, 1999, p. 142). Os sítios intersticiais ocupados pelo nitrogênio ou carbono são $6(h)$ e $9(e)$.

A possibilidade de modificação intersticial destes compostos indicou ser promissora no sentido de evidenciar as interações de troca (*exchange*) positivas entre os átomos de ferro. Átomos leves, como o hidrogênio, nitrogênio e carbono, apresentaram-se como sérios candidatos para serem usados nas modificações intersticiais, tendo em vista que os interstícios dos compostos intermetálicos $\text{TR}_2\text{-Fe}_{17}$ são menores que 1\AA . Possivelmente o vetor desta nova linha de pesquisa baseava-se no conhecimento de absorção de quantidades apreciáveis de hidrogênio por compostos intermetálicos, como o LaNi (ALEFELD, 1978).

Especificamente para melhorias de propriedades magnéticas, destacam-se os estudos das reações entre o H_2 e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, relatadas por Christodoulou e Takeshita

(CHRISTODOULOU, 1993^{a, c, e}). O intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ começa a absorver hidrogênio em torno de 185°C e a 250°C . O hidrogênio contido alcança o máximo valor de 2,4 átomos/ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Posterior resfriamento à temperatura ambiente conduz à concentração de 5 átomos/ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Três dos cinco átomos de hidrogênio ocupam os sítios octaédricos $9(e)$, enquanto que os outros dois átomos de hidrogênio ocupam parcialmente os sítios tetraédricos $18(g)$. O hidreto tem a mesma estrutura cristalina romboédrica da liga-mãe, mas está expandida em torno de 3,4% em volume. A tensão introduzida pela expansão da rede causa formação de trincas ao longo dos contornos de grão do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, e as amostras ficam fragilizadas. No entanto o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e o hidreto produzido têm a direção de magnetização fácil perpendicular à direção c na estrutura romboédrica, determinando anisotropia planar. Em temperaturas superiores a 250°C , inicia-se a dessorção do hidrogênio e a composição do hidreto fica $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{0,1}$ em torno de 500°C , (CHRISTODOULOU, 1993^e). Assim o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_y$ adsorve e dessorve, reversivelmente, hidrogênio entre 25°C e 500°C . A 510°C , em atmosfera de hidrogênio, principia-se a reação de decomposição do intersticial em hidreto de samário e Fe- α , acompanhada por massiva absorção de hidrogênio. Algumas propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$ estão apresentadas na Tabela 4.

Coey, (COEY, 1990), também investigou as condições de obtenção de novos compostos como: $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, através da reação gás-sólido, com $\text{TR} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Lu}$. Isso se fez sob aquecimento da liga-mãe 2:17, com amônia resultando em nitretos com expansão volumétrica de até 7% e aumento na temperatura de Curie em até 400°C , posicionando-os como candidatos em aplicações como materiais magnéticos permanentes. A cinética da difusão do nitrogênio, em função do tamanho médio do diâmetro das partículas, no composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, foi examinada com objetivo de determinar os parâmetros de difusão. Em 500°C a difusividade foi estimada em $8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, indicando a necessidade de o tratamento ocorrer com partículas finas, para que se alcance saturação de

nitrogênio em tempos moderados (KANEKO, 1992). A Tabela 3 apresenta propriedades magnéticas devidas às modificações intersticiais de algumas ligas $TR_2Fe_{17}N_x$.

Tabela 3 - Propriedades magnéticas de alguns materiais, $TR_2Fe_{17}N_x$.

Composto	H_a (T) a 25 °C	(T_C) °C	J_s (T)	Anisotropia
Sm_2Fe_{17}	-	116	1,00	Planar
$Sm_2Fe_{17}N_{2,5}$	22	476	1,54	Eixo -c
$Ce_2Fe_{17}N_{2,8}$	-	440	1,52	Planar
$Nd_2Fe_{17}N_{2,3}$	-	459	1,69	Planar
$Gd_2Fe_{17}N_{2,4}$	-	485	1,33	Planar

FONTE: COEY, 1996, p. 182.

Ainda que a modificação intersticial possa ser efetivada com átomos de carbono, Altounian (ALTOUNIAN, 1993), mostrou que a nitretação, precedida de carbonetação, foi sensivelmente inibida pela presença da camada de carbono na superfície das partículas.

Destacam-se algumas similaridades nas reações do TR_2Fe_{17} com hidrogênio e nitrogênio:

- (1) produção de um composto intersticial resultando numa rede expandida pela absorção de gases em temperaturas relativamente baixas;
- (2) maiores valores de temperatura de processamento decompõem a liga-mãe em TRH_z ou TRN_x . Entretanto a reversibilidade do processamento na liga com o hidrogênio é obedecida e negada ao nitrogênio.

2.3 Intersticiais $Sm_2Fe_{17}N_x$

Da família dos intersticiais $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (Tabela 3) destacam-se para $\text{TR} = \text{Sm}$, dois efeitos causados pelos átomos intersticiais: (1) aumento na temperatura de Curie, de 116°C para 476°C , e a formação de forte anisotropia uniaxial magnetocristalina, $H_A \cong 22 \text{ T}$. O campo anisotrópico da $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,3}$ é aproximadamente duas vezes maior que o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$, indicando que este novo material tem excelentes propriedades magnéticas intrínsecas para aplicações como ímãs permanentes. O problema é que o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ degrada, irreversivelmente, em temperaturas acima de 600°C , tornando-se proibitiva a aplicação de métodos convencionais para consolidação do material na fabricação de ímãs permanentes. Para contornar esta dificuldade, a consolidação do material pode ser executada em polímero, ou em metais com baixo ponto de fusão. Os resultados mais promissores foram aqueles obtidos com Zn (ECKERT, 1994; MÜLLER, 1992; RODEWALD, 1993; SUZUKI, 1992; WENDHAUSEN, 1993).

O efeito do nitrogênio, em atmosfera de $(\text{H}_2 + \text{NH}_3)$, sobre as propriedades magnéticas na estrutura cristalina do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 6$), foi estudado por Iriyama, (IRIYAMA, 1992). Concluiu-se que a quantidade de nitrogênio contido no intersticial foi controlada pela pressão parcial de NH_3 , temperatura e tempo de reação. A otimização das propriedades magnéticas intrínsecas foi alcançada para o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, obtendo-se magnetização de saturação $15,7 \text{ kOe}$ [$1,57 \text{ T}$], campo anisotrópico de 260 kOe [$26,0 \text{ T}$] e temperatura de Curie de 473°C .

Estudos com difração de nêutron em $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, indicaram, (IRIYAMA, 1992) que os átomos de nitrogênio estão localizados somente no sítio $9(e)$, admitindo somente três átomos por célula unitária, sugerindo sugere que pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ coexiste com a fase amorfa, tendo alta concentração de nitrogênio. Esta coexistência degrada a magnetização de saturação. Verificou-se que, para $x > 3$, um tratamento térmico em atmosfera de argônio remove apreciável quantidade de nitrogênio conduzindo à desejada estequiometria $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

Com o propósito de aumentar a coercividade do intersticial, subsequente etapa de pulverização do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, através de moagem, resultou em partículas de tamanho 2-4 μm com características de monodomínios, (KOBAYASHI, 1993).

Ímãs permanentes foram produzidos (IRIYAMA, 1992), compactando-se o pó fino na presença de um campo magnético. Todos os espécimes nitretados, $x \leq 3$, mostraram por difratometria de raios-X a mesma estrutura do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. A diminuição na magnetização de saturação para $x < 3$, foi creditada à possível coexistência da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, enquanto que o mesmo efeito, para $x > 3$, pode estar relacionado com a ocupação adicional de sítios por átomos de nitrogênio ou a coexistência de fases amorfas que têm baixa magnetização.

Em outro trabalho (IRIYAMA, 1993), foi perseguida a maximização do produto $(\text{BH})_{\text{Max}}$ em ímãs à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Dois pontos básicos orientaram esse trabalho: o valor teórico máximo do produto $(\text{BH})_{\text{Max}} = 62 \text{ MGOe}$ [$493,5\text{kJ/m}^3$] e o aumento da coercividade com a diminuição de tamanho de partícula. Os valores de produto $(\text{BH})_{\text{max}}$ obtidos foram 20 MGOe [$159,2 \text{ kJ/m}^3$] e 13 MGOe [$103,5 \text{ kJ/m}^3$], obtidos, respectivamente, em ímãs moldados por compressão e injeção. Estes desempenhos são superiores àqueles encontrados em ímãs comerciais de Nd-Fe-B, moldados por compressão, 10 MGOe [$79,6 \text{ kJ/m}^3$].

No uso do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ para produzir ímãs permanentes, deve-se minimizar as quantidades das fases SmN e Fe- α . Estas são produtos da decomposição térmica da fase metaestável $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ e das reações entre SmFe_3 e SmFe_2 com nitrogênio. No entanto, durante o processo de obtenção do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, por moagem, são geradas partículas com alta densidade de defeitos. Tais defeitos podem aumentar a mobilidade dos átomos de Fe e Sm, facilitando a formação dos estáveis Fe- α e SmN durante a nitretação.

Uma interessante alternativa foi investigada (CHRISTODOULOU, 1993^C), preparando pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ pelo método IHAD (*Interstitial Hydrogen Absorption Desorption*) e subsequente processo de nitro-hidrogenação. O método IHAD tem como

referência a massiva absorção de hidrogênio pela fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ no intervalo de temperatura entre 25°C e 500°C resultando numa expansão volumétrica de 3,4% e formação de trincas na liga-mãe. No entanto a fase SmFe_3 expande-se até 19% introduzindo tensões na estrutura cristalina do material que conduz à ruptura e formação de pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ com tamanho de partículas entre 5 e $200\mu\text{m}$. Este fenômeno minimiza a formação de defeitos e as possibilidades de contaminação, em relação ao processo de moagem. Nitro-hidrogenação entre 400°C e 475°C produziu o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3\text{H}_y$, e subsequente desidrogenação resultou no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Adicional processo de moagem conduziu à coercividade de 8 kOe [0,8 T] e $(\text{BH})_{\text{Max}} = 36 \text{ MGOe}$ [286,5 T].

Christodoulou (CHRISTODOULOU, 1994) estudou os mecanismos da difusão atômica do carbono, nitrogênio e hidrogênio no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Concluiu que a formação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ocorre às custas da difusão do nitrogênio da superfície para o interior do material, e o mecanismo envolvido é a difusão por lacuna. Átomos de nitrogênio migram saltando do sítio $9(e)$ para o termicamente instável sítio tetraédrico $18(g)$ e novamente para um novo sítio $9(e)$. Desta forma, os sítios $18(g)$ desempenham um papel importante na produção do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Através da técnica de Bitter, foi verificado o caráter anisotrópico da difusão do nitrogênio, sendo que o crescimento do nitrato ao longo do eixo c é muito maior que no plano basal, perpendicular a c . Esta tendência foi mensurada pelos fatores pré-exponenciais de difusividade dados por $D_{xx}=D_{yy}= 0,72 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $D_{zz} = 2,26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Observou-se também que os contornos de grão se comportam da mesma forma como superfícies livres quando exposto ao gás nitrogênio (CHRISTODOULOU, 1995). Assim, na presença de hidrogênio, seja em misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) ou NH_3 , é facilitada a difusão do nitrogênio no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, mas o mais importante é que, ele pode fraturar as partículas, levando o nitrogênio até o centro das partículas.

Com base em difratogramas e análises termomagnéticas (CHRISTODOULOU, 1993^b), concluiu que a reação do nitrogênio com a partícula de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ pode produzir três regiões com três estágios de composição: a camada superficial com constante composição Sm_2FeN_3 (saturada), uma camada de difusão de composição contínua $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 3$) e um núcleo $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ livre de nitrogênio. Durante a nitretação, a fronteira da camada nitretada move-se para o centro da partícula, com a camada de fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ crescendo em detrimento da diminuição da parte central do núcleo com a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Eventualmente a camada de difusão alcança o centro da partícula, e a composição fica uniforme com a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Entretanto uma porção do composto metaestável $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ pode ficar sujeito à decomposição, ativada termicamente, resultando em Fe- α , SmN e N_2 . A dificuldade de crescimento da camada de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ é atribuída à baixa difusibilidade dos átomos de nitrogênio, devido à forte energia de interação entre os átomos de nitrogênio e os átomos de samário. Ensaio em três grupos de tamanhos de partículas mostraram que aquelas pertencentes ao grupo com tamanho menor que $45\mu\text{m}$ indicaram estar praticamente nitretadas com a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Para grupos de partículas maiores que $45\mu\text{m}$ a existência de várias camadas com diferentes composições do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ é fortemente sugerida pelas temperaturas de Curie entre 135°C e 475°C .

Além das contribuições, já comentadas, do hidrogênio na formação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_y$ ou do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, cabe ressaltar sua aplicação objetivando o endurecimento magnético do último intersticial. Vimos que o hidrogênio pode ser absorvido ciclicamente pelo $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. No entanto, em 510°C , ocorre a massiva dessorção de hidrogênio conduzindo à decomposição do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{0,1}$ em (SmHy + Fe- α). O posterior tratamento térmico desta mistura a 725°C , sob vácuo ou fluxo de argônio, causa a simultânea dessorção do SmHy, produzindo (Sm + H_2) e recombinação do (Sm + Fe- α) para formar microcristalitos da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Assim, a diferença entre a liga inicial e a liga sujeita a este processo, chamado de HDDR

(CHRISTODOULOU, 1993^d), está na microestrutura. O tamanho de grãos na liga inicial está entre 10 e 100 μm , enquanto que, na liga processada pelo método HDDR (*hydrogenation disproportionation desorption recombination*), fica na faixa de submícron. A posterior etapa de moagem leva a tamanhos de partículas menores que 45 μm . O intersticial produzido tem temperatura de Curie de 470°C, coercividade intrínseca de 8,20 kOe [0,82T] e produto $(\text{BH})_{\text{Max}}$ em torno de 14 MGOe [111,5 kJ/m³] (CHRISTODOULOU, 1993^d).

O efeito da moagem mecânica, anterior ao HDDR, sobre a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ foi investigado por Dempsey (DEMPSEY, 1996). Após a nitretação, o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ alcançou 2,8 T de coercividade. Este desempenho de coercividade foi alcançado adicionando-se 5% em peso de Sm no material sujeito à moagem, para supressão da fase Fe- α e o favorecimento da estrutura do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. Wendhausen (WENDHAUSEN, 1994) investigou o efeito da pulverização mecânica sobre o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, observando que a coercividade pode ser aumentada continuamente, de 0,3 T para 1,5 T, com o tempo de moagem até $3,6 \cdot 10^4$ s; entretanto a degradação desta propriedade foi observada em maiores tempos. Enquanto o primeiro efeito está creditado à tendência do tamanho de partículas se aproximar do monodomínio, o segundo está associado ao aumento de agregação de oxigênio e à amorfização. A relação entre a coercividade do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ e o tamanho de partículas foi investigada por Kobayashi (KOBAYASHI, 1993) indicando que a redução de fator 10 no tamanho de partícula é transferida ao aumento da coercividade por um mesmo fator. Foi também verificada uma relação linear entre a superfície específica e o oxigênio contido na liga. A curva de distribuição de oxigênio na partícula indica que 95% do oxigênio total se encontra na superfície da partícula. Finalmente o referido autor conclui que um aumento total de 30% de oxigênio nas partículas com características de monodomínios resultam numa redução em torno de 4% na magnetização de saturação e em 50% na coercividade.

Kobayashi (KOBAYASHI, 1994) destaca as etapas para produção de ímãs permanentes à base dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$: (1) preparação do lingote, (2) nitretação, (3) pulverização e (4) produção do ímã. A preparação do lingote por diferentes métodos acarretará em diferentes características da liga-mãe. A fusão por arco, a fusão por indução e a fundição em moldes metálicos podem ser usadas para preparação de nitretos com alta cristalinidade e microestrutura com tamanho de grãos comparativamente grandes. Intersticiais dessas ligas são preparados por nitretação seguida normalmente por pulverização para aumentar a coercividade, atingindo valor em torno de 8 kA/m [1,0 T], em partículas de tamanho médio de 2,0 μm . Entretanto a dureza magnética é fortemente afetada pela presença de segundas fases como Fe- α , nitreto de samário ou nitreto de ferro. O pó obtido é útil para produção de ímãs anisotrópicos com o processo de pulverização seguido de alinhamento em um campo magnético. Kobayashi concluiu que a coercividade dos nitretos depende dos tamanhos de partículas após pulverização, quando alta cristalinidade e grandes tamanhos de grãos estão disponíveis no material inicial.

A liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ deve ser obtida por fusão dos elementos Sm-Fe em atmosfera inerte, tendo em vista a alta afinidade do samário com oxigênio. Além disso, como o samário possui uma alta pressão de vapor, normalmente é colocada uma quantidade superior ao valor estequiométrico deste elemento para garantir a formação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Entretanto, devido à fusão não congruente dos elementos constituintes, observa-se a presença das fases SmFe_2 e SmFe_3 e Fe- α , conforme mostra a Figura 2.

A presença de pequenas quantidades de fases magneticamente moles, como Fe- α , nitretos de samário ou de ferro, têm um forte efeito desabonador na forma da curva de desmagnetização e conseqüentemente sobre as propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Embora seja possível obter um material monofásico através de posterior tratamento de

homogeneização, isto se torna proibitivo em ligas comerciais, devido aos longos tempos de recozimento.

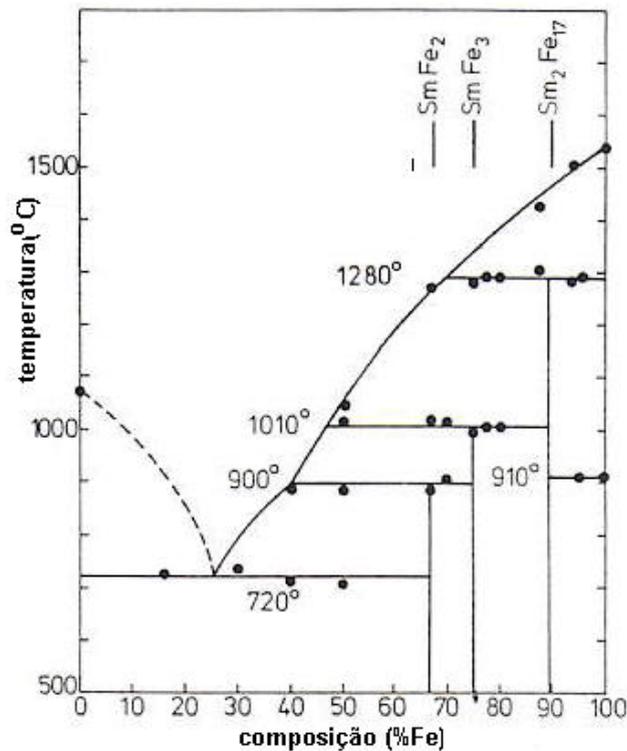


Figura 2 – Desenho do diagrama de fases do sistema Fe-Sm.

Um estudo (CHRISTODOULOU, 1993^b) da estabilização do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ foi realizado indicando que, a 220°C , a liga inicia o processo de perda de nitrogênio e continua à medida que a temperatura aumenta. Temperaturas acima de 500°C são suficientes para aumentar a mobilidade dos átomos de ferro e samário, resultando na instabilidade dos nitretos, carbetos e hidretos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. No caso da decomposição do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_3$, o precipitado Fe_3C é praticamente estável e não se decompõe em seus elementos constituintes, carbono e ferro, permanecendo como um produto final.

Em outro trabalho (CHRISTODOULOU, 1993^c) discute sobre a preparação, estrutura, estabilidade e propriedades magnéticas do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x\text{N}_y\text{C}_z$. A síntese das propriedades magnéticas dos intersticiais produzidos está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores das propriedades magnéticas de interesse de algumas ligas $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{M}_x$ (M = N, C, H).

<i>Composto</i>	T_c (°C)	Anisotropia a 25° C	H_a (T) a 25° C
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	135	Plana	---
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$	285	plana	---
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3,0}$	475	Axial	14 T
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,5}$	210	cônica	---
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,5}\text{N}_{2,4}$	479	Axial	15 T

FONTE: CHIRSTODOULOU, 1993, p. 6.

Iniciativas recentes têm estudado o efeito de átomos substitucionais na produção da liga-mãe ou de processamento do intersticial, destas destacam-se:

- (1) Saje (SAJE, 1993^{a,b}) investigou as propriedades magnéticas de ligas de composição Sm-Fe-Ta, observando sensível melhoria na temperatura de Curie. Este efeito foi creditado à inibição de formação da fase Fe- α , magneticamente mole, pelo tântalo durante a etapa de solidificação;
- (2) Gebel e Kubis (GEBEL, 1997) estudaram o efeito de 1% de Zr, que elimina o processo de homogeneização térmica da liga nas propriedades magnéticas do intersticial produzido. Intersticiais magneticamente anisotrópicos apresentaram coercividade de 2,0 T e produto $(BH)_{\text{Max}}$ em torno de 136 kJ/m^3 , enquanto que aqueles obtidos pelo método HDDR, isotrópicos, exibiram valores de coercividades de 3,1 T e $(BH)_{\text{Max}}$ de 103 kJ/m^3 ;
- (3) Aumento na estabilidade térmica (T_E), da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, foi alcançado pela substituição de dois átomos de ferro pelos de gálio, $T_E = 1150^\circ\text{C}$, no entanto acompanhada de redução na temperatura de Curie (MÜLLER, 1996);

- (4) Ainda com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica da liga, Li (LI, 1995) preparou intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x\text{C}_y$ através da reação gás-sólido em CH_4 a 700°C . Foi observada a minimização da fase $\text{Fe-}\alpha$ com o aumento dos substitucionais átomos de silício;
- (5) O efeito da modificação substitucional de átomos de ferro por titânio sobre a anisotropia magnetocristalina da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ foi investigada por Paoluzzi e Pareti (PAOLUZZI, 1998) indicando um aumento na temperatura de Curie, para $x < 0,4$;
- (6) Zhang e Chen (ZHANG, 2000) produziram compostos intermetálicos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Sb}_x$, partículas de tamanho em torno de $5\mu\text{m}$, através do processo de difusão-redução. A presença de átomos substitucionais de antimônio conduziu ao aumento da interação magnética entre os átomos de ferro, elevando a estabilidade térmica da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Temperatura de Curie em torno de 500°C foi alcançada com o intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16}\text{Sb}$;
- (7) O estudo das propriedades magnéticas do composto $\text{Sm}_2(\text{Fe,Cr})_{17}\text{C}_x$, produzido por fusão a arco, foi realizado por Chen (CHEN, 1997^b), indicando que cromo substituindo carbono tem um forte efeito sobre a anisotropia magnetocristalina, maior que 90 kOe [$9,0\text{ T}$], obtida na liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15}\text{Cr}_2\text{C}_2$;
- (8) Jakubowicz e Kurczyk (JAKUBOWICZ, 1998) perseguiram uma surpreendente rota de sintetização de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ através da moagem da liga-mãe em pirazina ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), obtendo intersticiais magneticamente anisotrópico com coercividade e remanência, respectivamente, em torno de $0,70\text{ T}$ e $0,83\text{ T}$.

Dentre os trabalhos precedentes realizados pelo grupo de materiais magnéticos, PGMAT-UFSC, podem-se destacar:

- (1) o estudo do efeito da temperatura de processamento sobre as propriedades magnéticas de intersticiais produzidos pelo método convencional, gás a volume constante (LEITE, 1997^a);
- (2) desenvolvimento de um procedimento de aferição para avaliação de desbalanceamento da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ pela quantificação de Fe- α presente no material e da degradação das figuras de mérito magnético da liga (LEITE, 1997^a), (PINTO, 1997^b);
- (3) comparação das propriedades magnéticas de intersticiais produzidos pelo método convencional com aquelas geradas por processamentos sob fluxo gasoso. Leite concluiu que o processo de nitretação em fluxo, quando comparado com o método convencional, apresenta uma eficiência de fator de cinco vezes na redução do tempo de processo (LEITE, 1998^b);
- (4) desenvolvimento de um reator para processamento da liga em plasma gerado por microonda (PINTO, 1999);
- (5) desenvolvimento de um moinho vibratório para estudo de influência da moagem mecânica sobre as propriedades magnéticas de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (PINTO, 1997^b);
- (6) investigação das propriedades magnéticas de intersticiais produzidos em fluxo e em plasma, indicando que, seja pela redução de tempos de nitretação ou da melhoria das propriedades do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, o processo de nitretação por plasma foi o mais eficiente.

2.4 Fundamentos das Técnicas Experimentais Utilizadas

2.4.1 No processamento – Plasma

Na formação de intersticiais, a difusão é essencialmente atômica.

Embora seja possível produzir intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em atmosfera gasosa a volume constante ou em fluxo, a tentativa de produzi-los em ambientes de plasma pouco ionizado pode ser fundamentada nas seguintes premissas:

- (1) o plasma é agente dissociativo e pode fornecer as espécies ativas (CHAPMANN, 1980) em condições energeticamente favoráveis à produção dos intersticiais;
- (2) controle da atmosfera que envolve a amostra possibilita a isenção de outros elementos, que não os da liga, favorecendo a difusão das espécies de interesse;
- (3) o plasma é agente gerador de energia térmica;
- (4) as características do plasma são facilmente modificadas em função dos parâmetros de controle, como fluxo gasoso, pressão e mistura gasosa; ditando assim inúmeras possibilidades de processamento.

Além destas vantagens, Akutsu e Nakamura (AKUTSU, 1990) destacam, em relação aos métodos convencionais, o uso de plasma para carbonetação de aços: menor tempo de processamento, controle de fuligem, ausência de oxidação intergranular e a não-poluição ambiental. Robino e Inal (1983) ratificam as vantagens da nitretação em plasma, em relação a outros tratamentos, destacando a limpeza da superfície metálica a ser tratada, especialmente durante a parte inicial do processo. Os autores justificam que

inicialmente o bombardeamento da superfície metálica por íons de hidrogênio e nitrogênio é capaz de remover óxidos e gases adsorvidos; em seguida o hidrogênio auxilia a reduzir a atmosfera, que inibe a nucleação de camadas de óxidos. Assim, misturas adequadas de gases, no ambiente de plasma, além de fornecerem as espécies atômicas de interesse, podem propiciar, concomitantemente, a remoção de elementos estranhos à liga, adsorvidos nas superfícies internas do reator ou na amostra. No caso específico da mistura gasosa ($N_2 + H_2$), obtém-se, entre outros produtos, espécies atômicas (PINTASSILGO, 1999) como o nitrogênio e o hidrogênio. Além destes, são gerados radicais hidrocarbonetos e carbono, quando do uso de misturas ($N_2 + CH_4$). Assim, a presença na pós-descarga dessas espécies atômicas consiste num forte argumento à opção de plasma para produzir os intersticiais $Sm_2Fe_{17}N_x$.

Tendo a liga-mãe, Sm_2Fe_{17} , uma forte afinidade com o oxigênio, mesmo na forma de lingote e à temperatura ambiente, existe um forte indicativo de que o processo de oxidação da liga se intensifique sob o material na forma de pó ou em temperaturas mais elevadas. Um crédito inicial, do uso de misturas gasosas contendo hidrogênio ou metano, para produção dos intersticiais foi estabelecido devido à ação redutora das espécies atômicas existentes na pós-descarga sobre o oxigênio presente no interior do reator. Existe uma expectativa de que esta *limpeza* inicial sobre a superfície das partículas propicie melhores condições para a formação do intersticial $Sm_2Fe_{17}N_x$.

Quanto às formas de ionização de um gás rarefeito, pode-se destacar essencialmente dois tipos:

- (a) transferência de energia ao gás, sustentada pela diferença de potencial, aplicada entre dois eletrodos, numa região contendo gás a baixa pressão;
- (b) transferência de energia ao gás sustentada por uma fonte de ondas eletromagnéticas, as quais são guiadas para uma cavidade ressonante atravessada por um tubo (quartzo), por onde flui o gás.

Enquanto o primeiro tipo de descarga é denominado de descarga gerada por corrente contínua (DC), o segundo pode ser gerado por microondas (DMI).

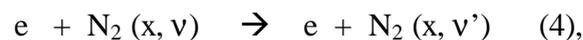
Para os propósitos deste trabalho, cabe ressaltar algumas vantagens dos reatores de DMI em relação aos de DC:

- (a) **inexistência de eletrodos torna quase que nulo o surgimento de arcos, contribuindo para maiores estabilidades de controles térmicos e elétricos, além de remover um agente complementar de contaminação da atmosfera do plasma devido ao bombardeamento iônico dos eletrodos;**
- (b) **possibilidade de redução do volume interno do reator contribuindo para a menor inércia térmica e menor quantidade de impurezas adsorvidas nas paredes do reator.**

Apesar destas vantagens de utilização de plasma no tratamento superficial de materiais, raros são os trabalhos mencionados na literatura que tratam da produção dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Machida (1993) mostrou a possibilidade de formação de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em descarga DC, em tempos de $1,2 \cdot 10^3$ s e em temperaturas em torno de 250°C , bem inferiores àqueles valores fixados em tratamentos pelo método convencional. Araújo

(2001) produziu intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ tratados e sinterizados, em estanho, em descarga DC. O valor de coercividade de 0,46 T foi atribuído à redução na rugosidade das partículas quando recoberta com estanho. Este efeito elimina cantos que podem servir de nucleação de domínios reversos.

Espécies reativas com tempo de vida tipicamente de 1,0ms a 1,0s são levadas, pelo efeito de arraste do fluxo, da pós-descarga até a superfície da amostra, podendo produzir a modificação superficial desejada. No caso específico de dissociação do nitrogênio, por um elétron (e), pode-se apresentar através da expressão:



sendo v' um estado vibracional do estado eletrônico fundamental de maior

energia que o nível v , seguido da reação:

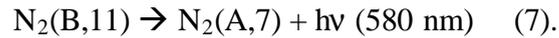


2.4.2 Espectroscopia óptica de emissão

Uma instrumentação que pode orientar decisivamente no ajuste das condições experimentais à formação de espécies ativas de interesse é o diagnóstico fornecido pela interpretação de resultados da espectroscopia óptica de emissão. A radiação luminosa emitida pelo plasma constitui uma forma de evidenciar os processos de excitação e relaxação espontânea, com posterior emissão de fótons característicos das diferentes espécies atômicas, moleculares e radicais presentes no meio. Tomando-se como exemplo o nitrogênio, a descarga pode ser caracterizada com base nas reações de recombinação:



e relaxação



Este último valor corresponde à faixa em que ocorre a emissão característica do nitrogênio.

No presente trabalho, utilizou-se um monocromador HD640 Jobin-Yvon, de comprimento focal de 640mm, sendo equipado com uma rede de difração holográfica (1200 linhas/mm) de poder de resolução de 15.000, no comprimento de onda de 50nm, permitindo exploração no domínio espectral de 190 a 900nm. Uma fotomultiplicadora Hamamatsu R298 de rendimento quântico máximo a 400nm é conectada na fenda de saída do monocromador, transformando o sinal luminoso em sinal elétrico que, por sua vez, é coletado e armazenado por um computador do tipo PC 486-Dx-40MHz.

A técnica da espectroscopia ótica de emissão foi utilizada em trabalho precursor e no mesmo reator (PINTO, 1999) objetivando perseguir a otimização de produção de espécies ativas em função do fluxo gasoso de nitrogênio, pressão e geometria da cavidade ressonante. No presente, investigou-se o comportamento de espectros de emissão característicos das espécies CN, H, e NH, na pós-descarga, em função do percentual de CH₄ na mistura (N₂ + CH₄).

Dos espectros indicados na Figura 3, extraiu-se o comportamento da cabeça de banda característica da emissão de CN(388,4nm), apresentado na Figura 4; indicando que percentuais de CH₄ ao redor de 1% são suficientes para que ocorra a saturação de emissão característica do CN.

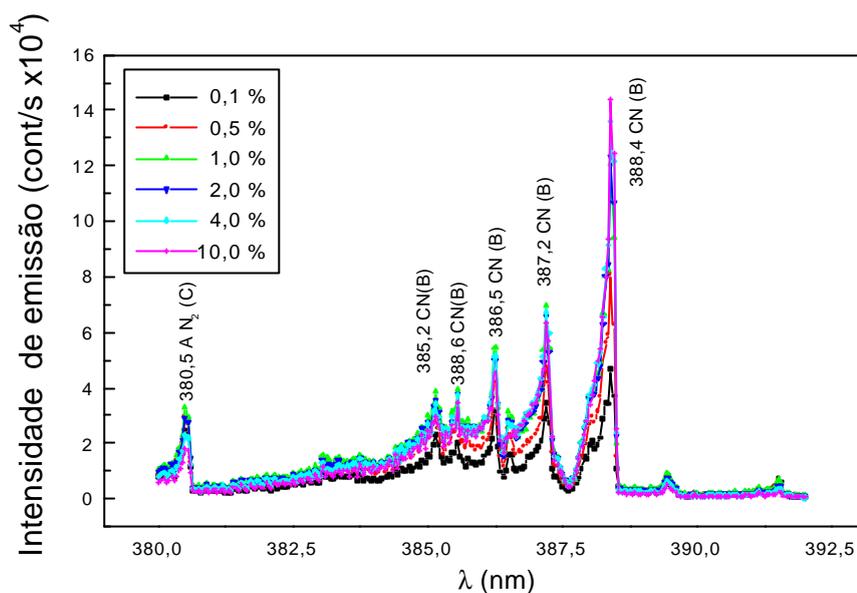


Figura 3 – Gráfico do espectro de emissão 380nm a 392nm na mistura ($N_2 + CH_4$). $p = 1,9$ Torr, $F_{N_2} = 40$ scm. A justaposição corresponde às variações de percentuais de CH_4 na mistura, suficientes para que ocorra a saturação de emissão característica do CN.

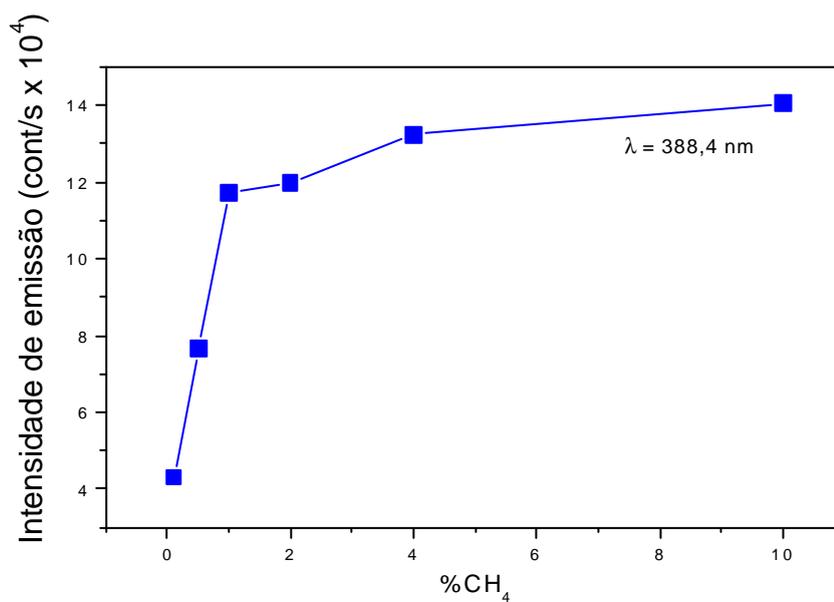
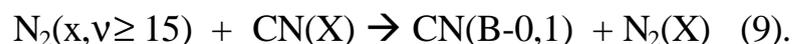


Figura 4 – Gráfico de intensidades de emissões da cabeça de banda 388,4nm em função do percentual de CH_4 na mistura ($N_2 + CH_4$), $p = 1,9$ Torr e $F_{N_2} = 40$ scm.

Está estabelecido na literatura (CAPITELLI, 1981) que a dissociação do nitrogênio, na descarga, pode ocorrer tanto pelo processo de colisão eletrônica como e entre moléculas vibracionalmente excitadas, como demonstra as equações (4) e (5). Na tentativa de explicar a saturação do CN (Figura 4) para percentuais em torno de 1% de CH₄, pode-se admitir que o nitrogênio atômico transportado até a pós-descarga possa participar da reação, (PINTASSILGO, 1999):



sendo que os radicais CH_x podem ser gerados tanto através de colisões eletrônicas, como por colisões entre moléculas de nitrogênio vibracionalmente excitadas com moléculas de metano. O processo de dissociação do metano é facilitado pela baixa energia envolvida, em torno de 4,53 eV (STOLF, 1996). A excitação do CN(X), na pós-descarga, é efetuada pelas moléculas de nitrogênio vibracionalmente excitadas conforme a proposição:



Menciona-se, na literatura (MALVOS, 1994), que a disponibilidade de nitrogênio atômico alcança um ponto ótimo em função da porcentagem de CH₄ na mistura, sendo que a queda é atribuída a dois processos: o *quenching* dos níveis vibracionais das moléculas de nitrogênio e o consumo de nitrogênio pela reação dada pela Eq. (8). Estes efeitos são menos intensos em menores percentuais de CH₄ na mistura. Desta forma, o patamar na Figura 4 pode ser

atribuído a dois fatores: queda de disponibilidade de nitrogênio atômico e na quantidade de moléculas de nitrogênio vibracionalmente excitadas (STOLF, 1996). Uma outra possibilidade de formação de CN foi mencionada por Ricard (RICARD, 1994), afirmando que a emissão da banda característica do CN resulta da reação de recombinação ($C + N$), que também implica consumo de nitrogênio.

A observância da dependência praticamente linear da presença de hidrogênio na pós-descarga, Figura 5 pode ser explicada com base na Eq.(8), e também pela reação de colisão eletrônica a partir do estado fundamental da molécula de CH_4 , dada pela equação:



que se configura como o principal processo de dissociação de metano na descarga, respaldada na baixa energia de dissociação do metano indicando a possibilidade de formação de massivas quantidades de hidrogênio na descarga. Embora a oferta de hidrogênio favoreça a formação da espécie NH (Figura 6) reduzindo a oferta de nitrogênio, será mostrado que a ação redutora do hidrogênio na formação do intersticial prevalece sobre a supressão de nitrogênio.

Além disso, o suprimento de nitrogênio na pós-descarga pode ser respaldado pelo grau de dissociação de nitrogênio de 4,1% e 2,7% alcançados, respectivamente, em descarga oscilante e contínua (RICARD, 1994). Na secção 4.8.1, mostra-se que, mesmo em baixos valores de fluxo gasoso, existe um forte

indicativo de nitrogênio excedente na pós-descarga para formação do intersticial

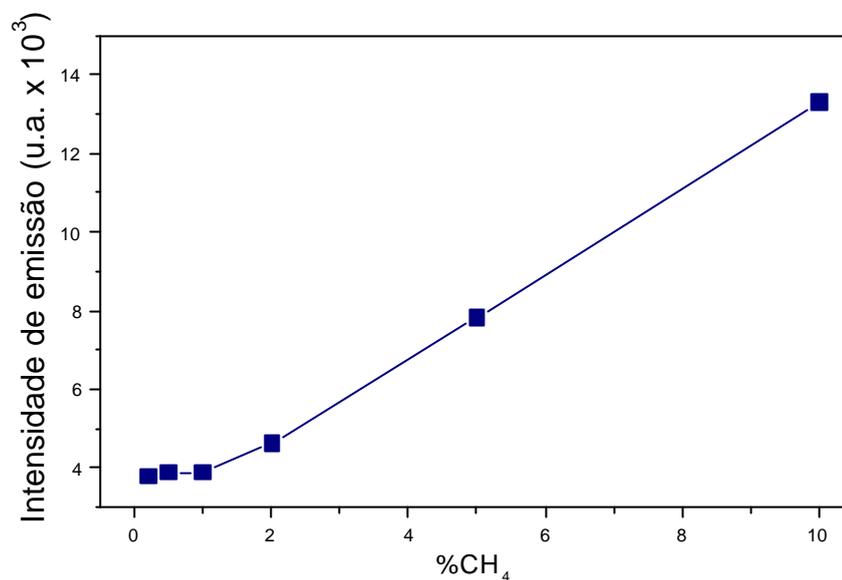


Figura 5 – Gráfico de intensidades de emissões da banda 486,3nm, característica do hidrogênio, em função do percentual de CH₄ na mistura (N₂ + CH₄), p = 1,9 Torr e F_{N₂} = 40sccm.

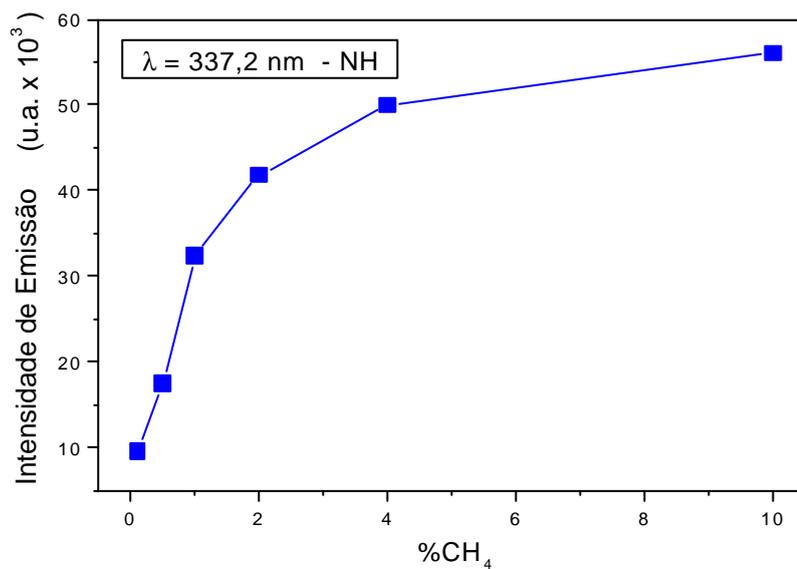


Figura 6 – Gráfico da intensidade de emissão da banda 337,2nm, característica do NH em função do percentual de CH₄ na mistura (N₂ + CH₄), p = 1,9 Torr e F_{N₂} = 40sccm.

A Figura 6 apresenta o comportamento da intensidade da banda de emissão 337,2nm, característica do NH, em função do %CH₄ na mistura (N₂ + CH₄). Observa-se o efeito de saturação das intensidades para percentuais de CH₄ em torno de 4%, ditado possivelmente pela carência de nitrogênio em relação ao hidrogênio.

2.4.3 Na análise do intersticial – Grandezas macroscópicas

2.4.3.1 Caracterização superficial

A microscopia óptica é reconhecida como a técnica inicial para examinar a microestrutura de amostras polidas, como inclusões, poros, fases intermetálicas e contornos de grãos. Seu uso é justificado pelo fácil acesso, manuseio e baixo custo de operação em relação à microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se o microscópio metalográfico ótico Neophot-30, que contribuiu tanto na preliminar da qualidade da superfície das amostras oriundas da preparação metalográfica como nas observações da textura de domínios, com uso de luz polarizada.

2.4.3.2 Domínios Magnéticos – Efeito Kerr

Um modo operacional, relativamente simples, que permite determinar a efetividade do processamento na produção de intersticiais, Sm₂Fe₁₇N_x, é a observação de domínios magnéticos por técnica baseada na utilização do efeito Kerr (CHIKAZUMI, 1978). A técnica consiste em observar uma amostra prévia e cuidadosamente polida, em microscópio metalográfico. O efeito Kerr é uma manifestação magnético-óptica e consiste na rotação do plano de polarização da luz durante sua reflexão sobre uma amostra magnetizada. A

existência de domínios magnéticos será evidenciada pela exibição de texturas com regiões diferenciadas em cores ou graus de tonalidades clara/escura.

O registro fotográfico de amostras tratadas pode contribuir na busca de otimização de produção do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Mukae (MUKAE, 1991) estudou, com base no efeito Kerr, a evolução da camada nitretada em partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, inferindo que o tamanho crítico de partículas, com características de monodomínios, é aproximadamente $0,27\mu\text{m}$. Na seção 4.8.4, é apresentada uma avaliação da formação de intersticiais, no lingote da liga-mãe, produzidos na pós-descarga de plasma de microondas de misturas gasosas ($\text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$), usando-se o efeito Kerr.

2.4.3.3 Agregação de massa

Uma técnica simples para verificar a eficiência na produção dos intersticiais, principalmente no método convencional, pode ser efetuada através de medidas de massas de amostras antes e depois do processamento. Embora este procedimento possa ficar prejudicado em intersticiais obtidos em regime de fluxo gasoso, ele ainda permite:

- (1) avaliar perdas de pó durante o processamento, principalmente dos finos, que indiretamente conduzem à degradação de propriedades magnéticas do intersticial;
- (2) otimizar o limite de massa de pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ a ser depositado no porta-amostra, minimizando as perdas;
- (3) indicar a composição do intersticial, quando processado em N_2 ou em misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$);

- (4) estimar o grau de depósitos, sobre as superfícies das partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, de resíduos como o carbono, quando o processamento é realizado na presença do metano.

Com esses propósitos foi utilizada uma balança analítica Mettler H51 apresentando resolução de 0,05mg. Apesar das limitações desta técnica, causada principalmente por perdas eventuais de massa de pó, o seu uso é justificado pelo baixo custo, fácil disponibilidade e acesso, por exemplo, em relação ao analisador CHN. Além disso, quando associada a outras técnicas, como a difratometria de raios-X e medidas de momento magnético, possibilita uma fundamentada discussão dos mecanismos envolvidos no processamento.

2.4.3.4 Momento Magnético

Os métodos de medidas de magnetização em campos magnéticos são baseados nos princípios de determinação de forças sobre a amostra ou de medidas de voltagem ou corrente induzida pela amostra (CHIKAZUMI, 1978). Especificamente neste trabalho, as figuras de mérito magnético foram geradas a partir de medidas de momento magnético obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), conforme Figura

7.

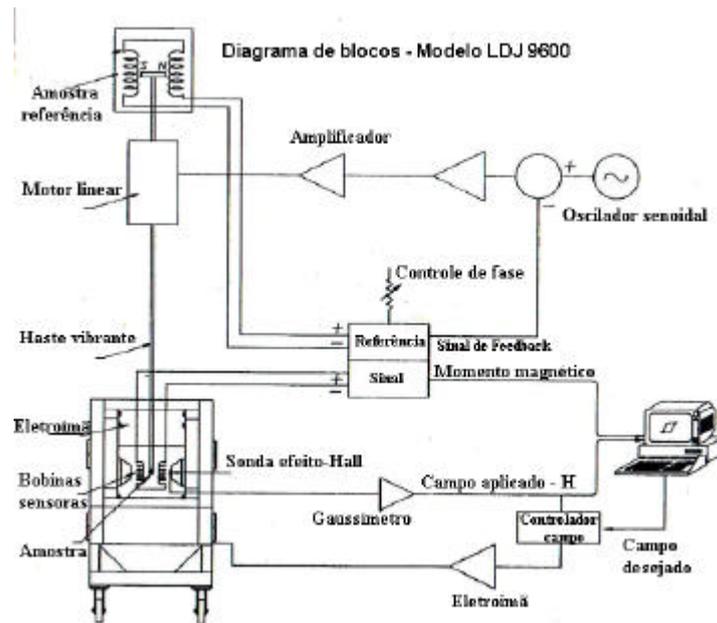


Figura 7 – Desenho do esquema do magnetômetro de amostra vibrante – (CULLITY, 1972)

O magnetômetro de amostras vibrante, desenvolvido por Foner (FONER, 1959) é baseado na medida comparativa da diferença entre as forças eletromotrizes induzidas pela vibração de uma referência e de uma amostra sobre bobinas de referências e sensores, respectivamente. O sinal de referência é previamente calibrado com um padrão esférico de Ni, Aldrich 99,999%, saturado em um campo de 10 KOe. A amostra é submetida a um campo magnético que induzirá o momento magnético objeto da medida. As forças eletromotrizes geradas são comparadas e a diferença entre os sinais é tratada em um amplificador 'lock-in'.

O sistema de medida, magnetômetro LD, modelo 9600 e eletrôímã Walker, modelo HF-9H, é controlado por um microcomputador, e este gerenciado por um programa TDL-V-3.1.x, que também é responsável pela aquisição e registro de dados.

O ajuste de unidades, tratamento e análise de dados, para produção de curvas de histereses são realizados com auxílio de um aplicativo gráfico, *Origin*.

A partir das medidas de momento, são produzidos os gráficos de polarizações nas direções fácil (J_f) e dura (J_d), donde se extrai informação sobre: anisotropia magnetocristalina, DJ ($DJ = J_f - J_d$); a coercividade, jH_c ; e o produto energia, $(BH)_{Max}$. Em nosso sistema, a indução máxima gerada é de 2,0 T, e a reprodutividade de dados é melhor que 2%.

2.4.3.5 Análise Térmica – DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

A curva de aquecimento de uma substância, se monitorada cuidadosamente, pode mostrar como sua temperatura varia conforme o calor, também monitorado, é-lhe.

Este é basicamente o princípio de funcionamento de um calorímetro diferencial de

varredura (*DSC*), em que duas amostras, sendo uma de referência, são aquecidas a uma mesma taxa. Quando acusada pequena diferença de temperaturas, entre a referência e a amostra, é acionado um dispositivo que envia mais ou menos energia para a amostra, objetivando minimizar as diferenças de temperaturas entre a amostra e a referência (ATKINS, 2001).

As informações obtidas por esta técnica, em um PERKIN-ELMER/DSC-2, sobre os intersticiais, não foram conclusivas, devido a dificuldades de reprodutibilidade e das baixas energias envolvidas nas transições da fase ferromagnética para a paramagnética.

2.4.4 Na análise do intersticial – Análises de grandezas microscópicas

2.4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura se configura como uma técnica usada rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. A região da amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons, resultando desta interação uma série de radiações emitidas pela superfície da amostra, entre outras, elétrons secundários e retroespalhados. Enquanto os secundários fornecem imagem e topografia da superfície da amostra, os retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição (MALISKA, 2000). Entre as vantagens da MEV, em relação à microscopia óptica, cita-se a alta resolução, na ordem de 2 a 5nm; a elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a análise elemental. Esta última é realizada por um detector de energia dispersiva que detecta os raios-X, que são provenientes da

amostra e resultantes da interação dos elétrons primários com a superfície da amostra. O detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido que converte a energia de raios-X em cargas elétricas, as quais, quando amplificadas, identificam a energia dos raios-X e conseqüentemente os elementos constituintes da superfície da amostra. Análise de distribuição de tamanho de partículas (granulometria) e da composição das fases presentes na liga-mãe foram realizadas pela microscopia eletrônica de varredura, sendo os resultados apresentados no capítulo IV.

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30, que possibilitou tanto a observação da morfologia das partículas, previamente recobertas com ouro, como a análise elemental das fases presentes na liga. Este último conjunto de dados foi gerado a partir de uma microsonda de energia dispersiva de raios-X, EDAX, acoplada ao MEV. A partir de micrografias do intersticial consolidado em matriz polimérica e com auxílio do aplicativo *Analysis*, foram gerados os perfis de distribuição de tamanho de partículas (DTP).

2.4.4.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Uma rede cristalina com átomos espaçados regularmente em distâncias da ordem de 10^{-10} m, proporciona um meio excelente para a difração de raios-X. Quando raios-X interagem com um cristal, na verdade com os planos cristalinos, a intensidade dos raios-X difratados é o resultado da interferência das ondas emitidas por cada plano cristalino, expressa pela equação, conhecida como equação de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (15),$$

sendo que d expressa a distância entre dois planos atômicos, λ é o comprimento de onda, e θ é o ângulo metade entre as direções da onda incidente e espalhada. Desta forma, a existência

de uma relação inequívoca entre os picos de maiores intensidades, observados em um difratograma, e os planos cristalinos, que são intrínsecos à estrutura cristalina de fases presentes no material, autoriza o uso da técnica de difratometria de raios-X no monitoramento de formação de intersticiais ou de degradação da liga. Análises de resultados de difratometria de raios-X foram realizadas tanto na liga na forma de lingote, quanto para as diversas classes de amostras na forma de pó. Estas análises estenderam-se tanto para a liga-mãe, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, como para os intersticiais, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Com base nos difratogramas, é possível extrair as seguintes informações: (a) indexação de fases presentes na liga-mãe, (b) evolução na formação dos intersticiais, (c) evolução da fase Fe- α e (d) processo de degradação da liga. O difratômetro adotado foi o Philips, modelo X'PERT-MPD, com radiação Cu-K α .

2.4.4.3 Análise elemental – Método da combustão - Analisador CHN

A análise elemental consiste numa das principais técnicas utilizadas para encontrar a composição percentual em massa de compostos orgânicos desconhecidos. Em combinação com a espectrometria de massa possibilita descobrir as suas fórmulas moleculares (ATKINS, 2001). O princípio baseia-se na queima da amostra em um tubo num fluxo abundante de oxigênio. Todo o hidrogênio no composto é convertido em água e todo carbono é convertido em dióxido de carbono. Os gases produzidos passam através de mais dois tubos, em um deles a água é absorvida por óxido de fósforo, enquanto no outro o dióxido de carbono reage com o hidróxido de sódio. O aumento de massa nestes tubos explicitará o percentual, em massa, desses elementos na amostra. Para estimar os percentuais dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos nos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, utilizou-se um analisador Perkin-Elmer 2400, com massas de 1mg do intersticial.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Montagem Experimental

O reator de processamento deste trabalho visa à produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ na pós-descarga de plasmas excitados por microondas, em ambiente de N_2 ou de misturas gasosas ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$), ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) e ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$).

Para a produção do intersticial, quer seja em volume constante, quer seja em fluxo, alguns pré-requisitos básicos devem ser preenchidos, entre os quais podemos citar: controle da temperatura, atmosfera controlada e livre de impurezas e uma quantidade significativa de nitrogênio. Estas condições mostraram-se satisfatoriamente preenchidas no reator de plasmas excitados por microondas desenvolvido por Pinto e Taylor (PINTO, 1999^b), para nitretação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, cujo esquema está apresentado na Figura 8.

O sistema é essencialmente o mesmo utilizado por Leite (LEITE, 1998) exceto algumas modificações, introduzidas no decorrer deste trabalho. De forma geral, o sistema pode ser, didaticamente, dividido em três blocos:

- a) sistema de alimentação elétrica fornecendo energia: aos monitores e aos controladores de fluxo, F_{N_2} , F_{H_2} , e F_{CH_4} , (1); de temperatura (T), (2); de pressão (p), (3); ao gerador de microondas, (4); à bomba de vácuo, (5); e aos ventiladores de arrefecimento, (6).
- b) conjunto de tubos e condutores de gases cujas válvulas V_1 , V_2 , V_3 e V_4 e fluxímetros (1) permitem o controle, monitoramento e seleção de fluxos das misturas gasosas a serem usadas no processamento;
- c) reator, protegido por uma gaiola de Faraday, (7), para barrar fuga de microondas, e constituído de: *magnetron*, (4); cavidade ressonante, (8); e tubo de quartzo, (9). Este último dá acesso visual ao processamento e abriga o forno aquecido por uma lâmpada halogênica, e monitorado por termopar sobre a qual repousa o suporte do porta amostra, detalhe Figura 8.

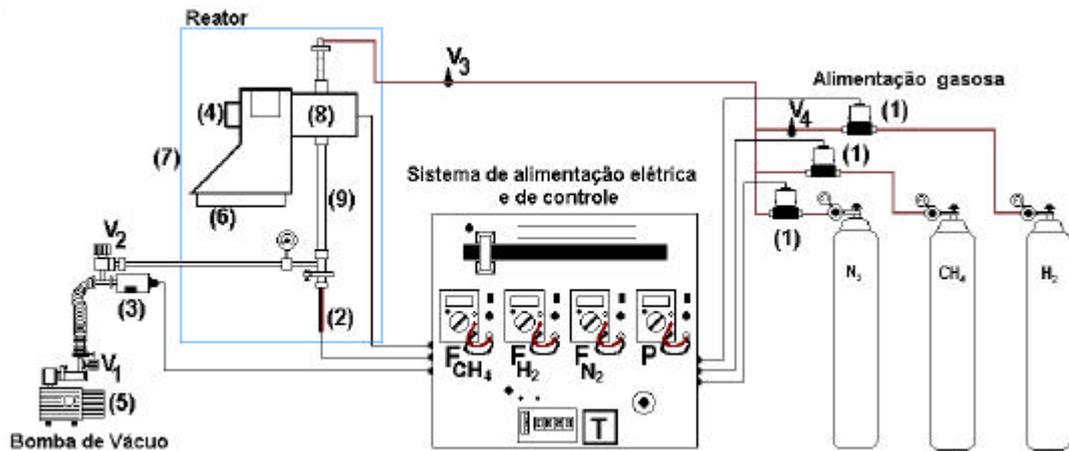


Figura 8 - Desenho esquemático do sistema para nitretação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

A geração do plasma é sustentada por uma fonte de microondas de frequência de 2,45GHz e potência nominal de 750W. A transferência de energia ao plasma ocorre através de uma cavidade ressonante cilíndrica de cobre, de dimensões de $8,4 \cdot 10^{-2}\text{m}$ de diâmetro e $18 \cdot 10^{-2}\text{m}$ de comprimento com êmbolo final ajustável à condição ressonante. A flexibilidade no comprimento da cavidade permite seu ajuste de modo a maximizar o grau de dissociação de nitrogênio molecular (N_2) em nitrogênio atômico (N), conforme estudos efetuados por Taylor e Pinto (PINTO, 1999).

O controle contínuo de fluxos gasosos é efetuado por fluxímetros Edwards, modelo 825, cada um deles com os seguintes fluxos máximos: 500sccm (N_2), 20sccm (H_2) e 10sccm (CH_4). As vedações no sistema de vácuo foram efetuadas por flanges de latão que sustentam anéis de borracha (*O'ring*) lubrificados por uma fina camada de graxa de vácuo. As ligações entre os fluxímetros e o reator ficaram garantidas por tubos de cobre de diâmetro de $\frac{1}{4}$ " ($6,35 \cdot 10^{-3}\text{m}$).

Os gases analíticos utilizados são: N_2 , H_2 e CH_4 , com grau pureza de 99,999%, $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 1\text{ppm}$; fornecidos pela White Martins. No processamento, a baixa pressão no reator foi mantida por uma bomba de vácuo Leybold, modelo D08A. O monitoramento da

pressão foi realizado por medidor capacitivo MKS (baratron), modelo 112 B. Tipicamente o reator opera em pressões ao redor de 2,0 Torr (0,26 kPa).

Um tubo de quartzo, com diâmetro externo de $17,5 \cdot 10^{-3}$ m e interno de $14,7 \cdot 10^{-3}$ m transpassa diametralmente a cavidade ressonante e está conectado aos fluxímetros e à bomba de vácuo. Devido a altas temperaturas atingidas na descarga, faz-se necessária a presença de um sistema de ventilação forçada. Este é constituído por dois ventiladores e por jato de ar comprimido, que age tangencialmente na superfície externa, em direção à cavidade ressonante e ao tubo de quartzo.

Em relação ao sistema utilizado por Leite (LEITE, 1998^b) podemos destacar duas mudanças significativas no reator de plasma excitado por microondas:

- (1) o aumento do diâmetro interno do tubo de quartzo, de $1,0 \cdot 10^{-2}$ m para $1,5 \cdot 10^{-2}$ m, possibilitando aumentar a área interna do porta amostra, tornando assim mais eficiente a atuação das espécies ativas sobre o material em processamento;
- (2) introdução de uma fonte auxiliar de aquecimento, com configuração mostrada na Figura 9.

Cabe destacar que, na configuração anterior, a determinação da temperatura ótima de nitretação se dava à custa da fixação de fluxo gasoso, pressão no interior do reator, mistura gasosa e da variação da posição da amostra em relação à parte luminescente da descarga, limitando sensivelmente as possibilidades de processamentos.

3.1.1 Fonte auxiliar de aquecimento

A Figura 9 apresenta o esquema da fonte auxiliar de aquecimento, constituída basicamente de um tubo de pirex (1), uma casca cilíndrica de aço inoxidável, intitulada de suporte de porta amostra (2), uma fonte de calor, lâmpada halogênica (3), um porta amostra de aço inoxidável (4), um termopar cromel-alumel (5), um anel de vedação (*O'ring*) (6), extremidade da fonte auxiliar de aquecimento (7), vedada com resina epóxi e rolha de fixação/vedação (8).

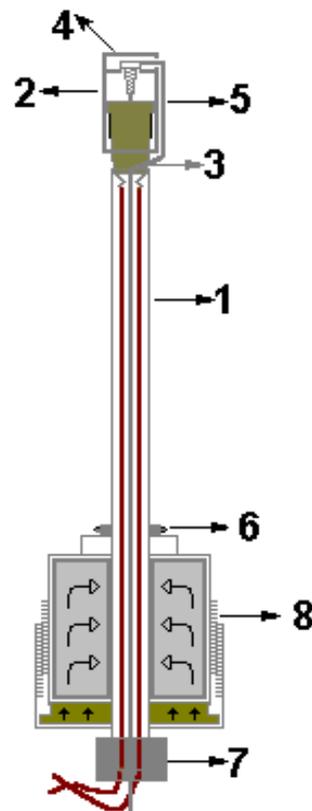


Figura 9 - Desenho esquemático da fonte auxiliar de aquecimento e seus principais componentes. Detalhe (9) da Figura 8.

Inserida no interior do tubo de quartzo, conforme mostra o detalhe (9) da Figura 8, esta nova concepção do sistema permite maior flexibilidade no posicionamento da amostra em relação à pós-descarga. Na extremidade superior do cilindro de pirex, de diâmetro de $1,23 \cdot 10^{-2} \text{m}$, está alojada a lâmpada halogênica, de especificação (100W-12V), a qual está

encapsulada pelo suporte de porta amostra. Este é vazado na secção transversal, tanto para diminuir o efeito do arraste dos gases sobre o pó quanto para orientar o fluxo gasoso pré-aquecido na descarga sobre o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ a ser tratado.

O porta-amostra está posicionado sobre um termopar cromel-alumel. As leituras de temperaturas foram efetuadas em um termômetro digital Minipa, modelo MT-520. O termopar monitora a temperatura do porta-amostra e determina a ação do controlador de temperatura (*Eurotherm*) sobre a temperatura previamente fixada.

Ainda na Figura 9, observa-se que a extremidade inferior da fonte auxiliar de aquecimento, que permite acesso ao termopar e à fiação elétrica, está vedada (com resina epóxi). A uns poucos centímetros desta extremidade inferior, encontra-se uma rolha de borracha (8) transpassando concentricamente a casca cilíndrica de pirex. A rolha está envolvida por duas cascas cilíndricas de latão que, quando devidamente ajustadas, permitem suficiente deformação da rolha sobre a superfície de pirex, favorecendo a vedação do sistema sob baixa pressão, conforme discutido em 3.5.1.

Com o propósito de minimizar perdas de calor do interior do reator para o meio ambiente, revestiu-se externamente uma região do tubo de quartzo com isolante térmico, manta de amianto. No entanto este isolante aumenta o tempo de resfriamento do sistema retardando o tempo de acesso ao produto do ensaio.

Um outro fator determinante nos ensaios foi o tipo de porta-amostra que acomodasse adequadamente o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ particulado. Foi verificado que tanto o tipo de material constituinte quanto a geometria influenciavam as propriedades do intersticial produzido. Durante a seleção do porta-amostra, tentou-se corrigir alguns efeitos indesejáveis, como a contaminação da amostra, a má condutividade térmica, a perda de massa de material particulado e o processo de recombinação de espécies ativas, oriundas do plasma. Vidro, platina e aço inoxidável foram os materiais testados na tentativa de minimizar estes efeitos. Após diversas tentativas,

optamos por um modelo em inox com geometria cilíndrica, diâmetro interno de $8,7 \cdot 10^{-3}$ m e altura de $4,0 \cdot 10^{-3}$ m. Nas condições de processamento, o modelo atual pode acomodar amostras com massa de até $150 \cdot 10^{-6}$ kg e minimizar as perdas de finos.

3.2 Condições do Reator para Processamento do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Com objetivo de padronizar as condições de processamento, procurou-se estabelecer um procedimento padrão para os ensaios, discutidos a seguir.

3.2.1 Limpeza interna do tubo de quartzo do reator

Retirando-se do sistema a fonte auxiliar de aquecimento, este se encontrará aberto, possibilitando a limpeza da parede interna do tubo de quartzo através da inserção de chumaço de algodão levemente umedecido por álcool. Na seqüência, um volume de algodão seco retira o possível excesso de álcool no interior do sistema. Uma limpeza do *Ó'ring* da base e posterior revestimento deste por um fino filme de graxa de vácuo concluem este primeiro procedimento. Uma limpeza mais rigorosa do reator foi efetuada periodicamente com descarga rica em H_2 . Operacionalmente, antes da abertura da descarga, o nível de impureza no interior do reator é verificado despressurizando-se o sistema e, em seguida, medindo-se taxas temporais de crescimento de pressão em vários segmentos do reator. Resultados neste sentido estão apresentados na Figura 11. Se observada dificuldade de manter baixas pressões, o processo é abortado e a determinação de vazamento deve ser efetuada.

3.2.2 Alimentação do reator

A inserção de amostras no reator deve ser cuidadosa, de modo a evitar perda acidental de massa da amostra. Não menos cuidadosa deve ser a redução da pressão no interior do reator. Uma alta taxa de remoção dos gases residuais, com a abertura súbita da bomba de vácuo, pode acarretar também em perda de massa na amostra devido ao arraste de material fino. O processo de evacuação é inicialmente monitorado por um manômetro mecânico e posteriormente por medidas de pressão efetuadas pelo *baratron*.

3.2.3 Abertura da descarga

Após a despressurização do sistema, por tempo nunca inferior a $0,6 \cdot 10^3$ s, rotineiramente a descarga é aberta com o seguinte procedimento:

- acionamento do sistema de ventilação: ar comprimido e ventiladores;
- abertura do fluxo de N_2 , em torno de 20 scem;
- acionamento da fonte de microondas;
- observação de luminescência no interior do reator;
- estabelecimento das condições de ensaios no painel de controle, como fluxos gasosos, pressão através de controle da válvula V_1 (Figura 8) e temperatura.

Atingida e estabilizada a temperatura nominal de ensaio, inicia-se a contagem do intervalo de tempo de ensaio.

3.2.4 Resfriamento do sistema

Encerrado o intervalo de tempo de ensaio, a alimentação elétrica é cortada, então o plasma e o controle de temperatura são desligados. A etapa de resfriamento é executada com auxílio dos ventiladores externos, de ação contínua, do ar comprimido e do fluxo gasoso no interior do reator. Tempos de até $2,0 \cdot 10^3$ s são necessários para que se atinja a temperatura ambiente, conforme será mostrado em 3.5.3, em curvas representativas de ciclos temporais de aquecimento-resfriamento para alguns ensaios típicos. Desta forma, o tempo de resfriamento pode contribuir com 30% no tempo total de ensaio.

3.2.5 Retirada da amostra do reator

Atingida a temperatura ambiente, há necessidade de pressurizar o sistema para que o mesmo possa ser aberto. Assim, fechando-se lentamente, V_2 (Figura 8), bloqueia-se o efeito da bomba de vácuo sobre o sistema. Simultaneamente, com a manutenção do fluxo gasoso, a pressão interna aumenta até próxima da atmosférica, permitindo a retirada cômoda do porta-amostra. Uma medida de massa de pó, após o processamento, é efetuada para detectar possíveis variações. Redução de massa implica perdas acidentais, enquanto que aumento permite que se infira sobre as possíveis composições dos intersticiais produzidos.

3.3 Liga Utilizada

A matéria prima utilizada nos experimentos deriva do composto intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, sob a forma de lingote produzida pela empresa Metalurgie Nürnberg, Alemanha. Análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X

possibilitaram indicar as fases, microestrutura e composição da liga virgem. Os resultados dessas análises estão apresentados na secção 4.1.

3.3.1 Pulverização do lingote de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

As baixas difusividades do nitrogênio e do carbono, para temperaturas de processamento em torno de 450°C no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, é amplamente citada na literatura, tendo sido estimada por Sun (SUN, 1996) em 48h de processamento, pelo método convencional, para nitretar uma camada de $13\mu\text{m}$. Deste modo, para que a formação do intersticial ocorra em tempos de processamentos viáveis, a razão (área de superfície livre/volume) deve ser consideravelmente aumentada. Este fator implica a necessidade de pulverização do lingote. A princípio, o método de moagem mecânica poderia ser utilizado para este fim, entretanto esta prática tende a introduzir defeitos na rede cristalina produzindo amorfização e favorecendo adsorção de oxigênio pela liga. A presença de um destes efeitos, no material pulverizado, tende a comprometer as propriedades magnéticas dos intersticiais (KOBAYSHI,1993) e (WENDHAUSEN, 1994).

Os efeitos adversos da moagem mecânica pura podem ser fortemente minimizados através de absorção maciça de hidrogênio pela liga, conhecido como método HD, (HARRIS,1979), levando à fragilização e posterior pulverização, (CHRISTODOULOU, 1993^e). A fragmentação preliminar do lingote foi efetuada por impacto mecânico. Após aplicação do método HD, uma moagem manual do material é executada sob tolueno. O pó obtido é então peneirado, a seco, sendo separado em grupos de partículas:(1) $\text{TP}>180\text{mm}$, (2) $106\text{mm}<\text{TP}<180\text{mm}$, (3) $90\text{mm}<\text{TP}<106\text{mm}$, (4) $75\text{mm}<\text{TP}<90\text{mm}$; (5) $63\text{mm}<\text{TP}<75\text{mm}$, (6) $63\text{mm}<\text{TP}<38\text{mm}$ e (7) $\text{TP}<38\text{mm}$. Em seguida são acondicionados novamente em vidros sob a proteção de tolueno. Nos ensaios, adotou-se partículas de $\text{TP}<38\text{mm}$, exceto quando mencionado ao contrário.

3.4 Preparação de Amostras

3.4.1 Medidas magnéticas

Na tentativa de produzir um padrão, para correção do campo desmagnetizante, todas as amostras medidas têm forma esférica. Na produção de amostras esféricas ($\phi = [4,8 \pm 0,05]$ mm), usamos misturas do material magnético pulverizado (ao redor de 80% em massa) e um ligante (resina epóxi). Durante a fase inicial da cura do polímero, a mistura, cuidadosamente homogeneizada, é acondicionada em uma matriz metálica (duas calotas semi-esféricas de latão) e levada a um eletroímã, sob uma indução magnética de até 2,5 T, para orientação das partículas. Após o endurecimento do polímero, a cura final é realizada numa estufa, à temperatura de 40°C por 24 horas. Após a amostra ser removida da matriz, as rebarbas são removidas quando sua massa final é avaliada. Por conhecer os percentuais, em massa, do material magnético e do polímero usado na confecção da amostra, a quantidade exata do material magnético pode ser apurada. Como as medidas do magnetômetro de amostra vibrante fornecem o momento magnético, o conhecimento da massa do material na amostra é fundamental para quantificar as figuras de mérito magnético polarização na direção fácil, (J_f); polarização na direção dura, (J_d); remanência, (B_r); coercividade, ($\mu_0 j H_c$); e produto-energia máximo, $(BH)_{Max}$. Os gráficos da Figura 10 revelam o comportamento das curvas de desmagnetização, em função do campo magnético efetivo aplicado, do Sm_2Fe_{17} e do intersticial $Sm_2Fe_{17}N_x$. Cabe salientar que somente a amostra nitretada ficou sujeita ao campo aplicado durante o processo de cura do mistura polímero.

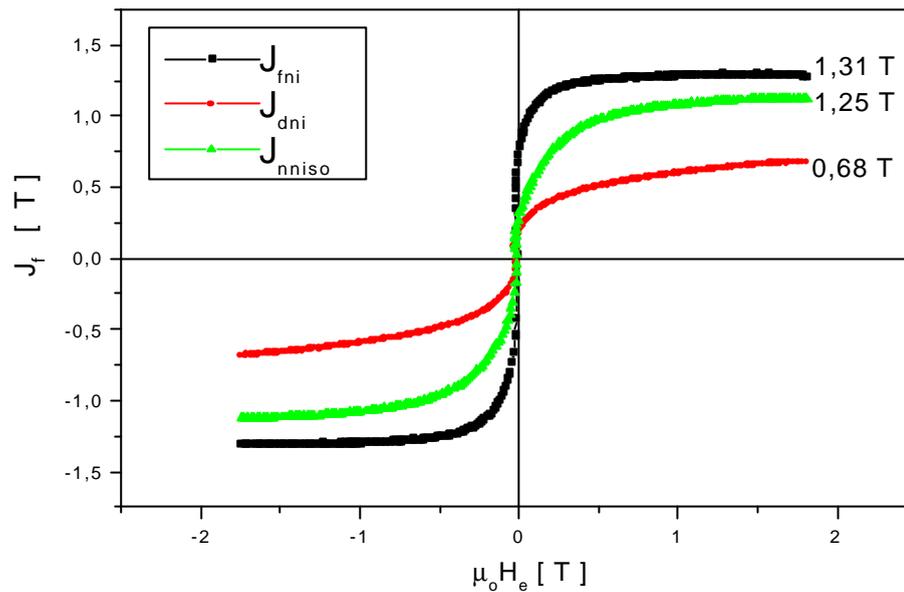


Figura 10 – Gráfico de curvas de desmagnetização, em função do campo efetivo. J_{nniso} , J_{fni} e J_{dni} representam respectivamente as polarizações da liga não-nitretada (isotrópica), e (J_{fni}) e (J_{dni}) do intersticial (anisotrópica). Condições de processamento: $p = 1,9$ Torr, $F_{N_2} = 40$ sccm, $t = 2,4 \cdot 10^3$ s, $T = 525^\circ\text{C}$.

Observa-se que o valor da polarização é:

- (1) de 1,25 T para a amostra isotrópica, sem alinhamento prévio das partículas, ligeiramente superior àquele mencionado na literatura, 1,10 T. Este valor superestimado pode estar associado à presença da fase Fe- α presente na ligamãe;
- (2) de 1,31 T e 0,68 T, respectivamente, nas direções fácil e difícil. O maior valor de polarização pode estar associado tanto ao processo de modificação intersticial quanto à modificação do fator de forma, este último induzido pelo alinhamento das partículas. O menor valor de polarização na direção difícil é um forte indicativo de que o processo de modificação intersticial esteja ocorrendo. Este último comportamento representa um forte indício de formação do intersticial,

refletido no aumento do parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina DJ,

$$DJ = J_f - J_d.$$

3.4.2 Preparação metalográfica das amostras

A consolidação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e seus intersticiais, seja na forma de pó, seja na forma bruta, fez-se necessária para: (1) observações de domínios magnéticos no intersticial por microscopia óptica; (2) identificação de fases na composição da liga; (3) determinação da distribuição de tamanhos de partículas.

Para a consolidação da liga na forma de pó, efetuou-se uma pré-compactação, em matriz cilíndrica, $h = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\phi = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; da mistura $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ mais pó de baquelite sob a ação de uma indução magnética em torno de 0,5 T. Outras formas de consolidação do pó foram obtidas, através de misturas com polímeros, como *superbonder*, acrílico e poliéster. Com o objetivo de permitir facilidades de manuseio o sólido obtido é recompactado em baquelite, em uma outra matriz cilíndrica, num tempo de $0,60 \cdot 10^2 \text{ s}$ numa temperatura em torno de 150°C .

Na subsequente etapa de lixamento, foram utilizadas lixas com granulometria 320, 400, 600, 1000, 1200 e 1500. O acabamento superficial nas amostras é realizado com pano embebido com pasta de diamante de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ e $\frac{1}{4}\mu\text{m}$. Durante esta última etapa, a refrigeração da interface entre o pano de polimento-superfícies das partículas foi realizada a álcool. Utilizou-se o microscópio ótico para verificação inicial da qualidade da superfície das partículas e também para observação dos domínios magnéticos. Quando do uso do microscópio eletrônico de varredura, para registros da morfologia das partículas, efetuou-se previamente recobrimento com ouro. A partir de micrografias do intersticial consolidado em

matriz poliédrica e com auxílio do aplicativo *Analysis* foram gerados os perfis de distribuição de tamanho de partículas (DTP)

3.4.3 Difractometria de raios-X

Análises de difratometria de raios-X foram realizadas tanto na liga na forma de lingote, quanto para as diversas classes de amostras na forma de pó. Estas análises estenderam-se tanto para a liga-mãe, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, como para o intersticial, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. As amostras sob forma de pó foram acondicionadas sobre uma fita adesiva de modo a formar uma fina camada uniformemente distribuída, enquanto que a liga bruta foi consolidada em matriz de resina polimérica, conforme descrito na secção 3.4.2. As condições de ensaio que permitem observar as fases de interesse são: ângulo de varredura (2θ) de 30° a 60° , avanço (passo) $0,02^\circ$ e tempo por avanço 3s.

3.5 Controle do Sistema

Em discussões precedentes, comentamos que algumas condições são imprescindíveis à produção de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ na pós-descarga de plasma. Citamos, por exemplo, a necessidade de atmosfera controlada, restrição ao O_2 em baixa pressão, a temperatura adequada e a disponibilidade de espécies atômicas. Investigações realizadas com o intuito de otimizar estas condições são relatadas a seguir.

3.5.1 Eficiência do sistema de vácuo

Um ponto crítico no tratamento da liga diz respeito ao controle da atmosfera no interior do reator. Este é determinado pelos níveis de pureza dos gases utilizados, pela qualidade da vedação do sistema de vácuo e pelos níveis de oxigênio e vapor de água adsorvidos nas paredes internas do reator. Além do mais, a própria estabilidade do plasma é afetada por estes dois últimos agentes. Com o intuito de avaliar a capacidade do sistema, comandada pela bomba de vácuo e vedações, em manter níveis de pressão em torno de um Torr, foram realizadas medidas da pressão no interior do reator, em função do tempo. Para tanto, foi efetuada a degasagem no sistema por um intervalo de tempo de $1,8 \cdot 10^3$ s (30 minutos), através de acionamento da bomba de vácuo. Ao término deste procedimento, a bomba de vácuo foi desligada, e registros periódicos de valores de pressão foram efetuados no segmento do sistema entre as válvulas V_1 até V_4 (Figura 8). O comportamento, praticamente linear, da taxa de variação de pressão no interior do reator está indicado na figura abaixo.

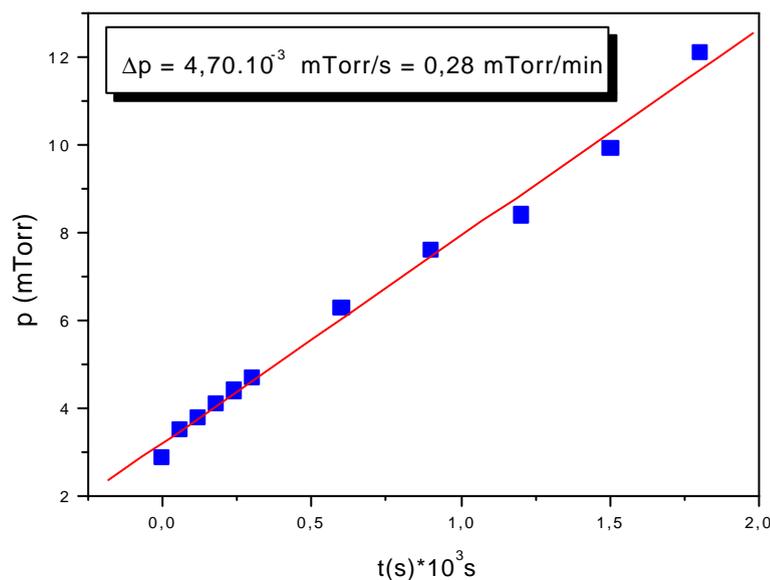


Figura 11 – Gráfico do comportamento da pressão em função do tempo no interior do reator, após desligamento da bomba de vácuo.

A capacidade volumétrica interna do sistema foi estimada em $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ de gás. Com auxílio da equação dos gases ideais e admitindo-se a temperatura no interior do reator de 27°C , obtém-se a relação entre as taxas de variação temporais da pressão, dP/dt ; e do número de mols, dn/dt ; dado por:

$$dP/dt \cong 2,5 \cdot 10^6 \, dn/dt \quad (12).$$

Na Figura 11, observa-se que a máxima taxa de variação temporal de pressão, decorrente do fluxo indesejável da atmosfera externa ao reator, ficou determinada pelo valor de $0,4 \text{ mTorr/min}$. Substituindo-se este valor na equação acima, gera-se:

$$(dn/dt)_{\text{impureza}} @ 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/min} \quad (13),$$

Admitindo-se que os processamentos sejam geralmente realizados com um fluxo gasoso na ordem de 100 sccm , o que corresponde a uma taxa de variação temporal de número de mols de:

$$(dn/dt)_{\text{gases}} @ 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min} \quad (14).$$

Assim, das equações acima, podemos obter a relação:

$$(dn/dt)_{\text{impureza}} / (dn/dt)_{\text{gases}} \gg 10^{-6} \quad (15),$$

que conduz a um nível de contaminação de $0,0001\%$. Este valor é comparável àquele mencionado na especificação de gases comerciais, 5.0 analítico, utilizados durante o tratamento da liga. Desta forma, respeitadas as taxas temporais de pressão determinadas pelos gráficos da Figura 11, há um forte indicativo de que as vedações do sistema sejam eficientes na manutenção dos níveis de pureza gasosa no interior do reator. Este nível de contaminação é ainda minimizado com os efeitos: (a) o ciclo se realiza sob fluxo com a bomba de vácuo atuando de forma contínua, (b) o nitrogênio é gás majoritário tanto no processamento como na atmosfera, (c) a temperatura local no processamento está em torno de 550°C .

3.5.2 Aferição da fonte auxiliar de aquecimento

O acionamento da fonte auxiliar de aquecimento ocorre quando a temperatura acusada pelo termopar se torna menor que aquela dita como a nominal de ensaio. Assim se fez necessário uma prévia avaliação da relação entre a tensão gerada pelo termopar e a temperatura assumida como a de equilíbrio, detectada pelo termopar. O gráfico da Figura 12 sintetiza essas medidas, observando-se uma dependência praticamente linear, creditada à eletrônica do controlador de temperatura, entre estas duas grandezas no intervalo de temperaturas de 30 a 600°C, suficiente para tratamento da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

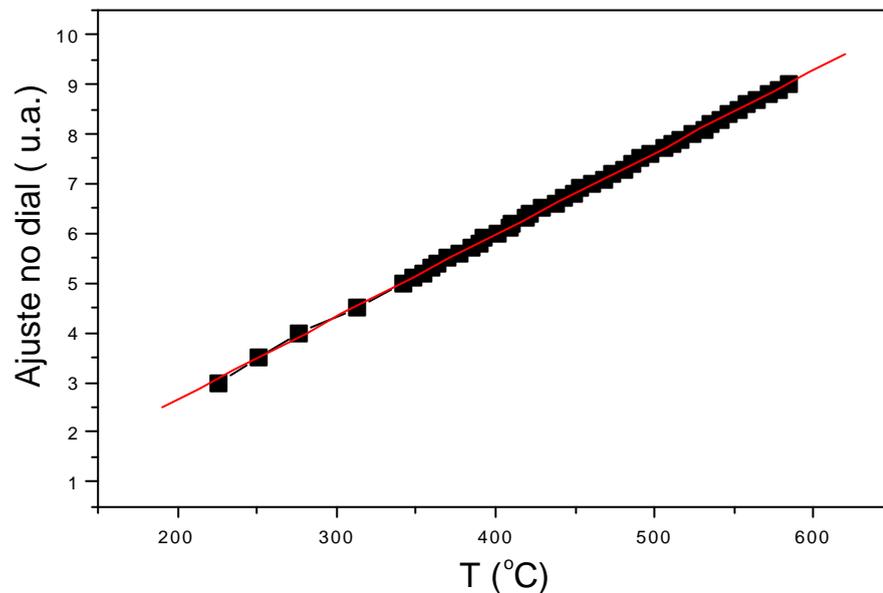


Figura 12 – Gráfico da curva de aferição de temperatura no porta amostra.

3.5.3 Comportamento de ciclos de aquecimento-resfriamento do sistema

O controle de temperatura é fundamental no processo de obtenção do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Na literatura, são mencionadas temperaturas em torno de 450°C para produção do intersticial em reatores com volume constante (Muller, 1996). Temperaturas inferiores tendem a ser ineficientes, e muito superiores tendem a degradar a liga pela formação de Fe- α e nitretos de samário.

O gráfico na Figura 13 indica o comportamento da temperatura no porta amostra em função do tempo de ensaio. Observa-se que em apenas $0,3 \cdot 10^3$ s (5min) se alcança a temperatura nominal de ensaio, e também flutuações de 20°C , não comprometedora, em torno da temperatura média 525°C usada na maioria dos ensaios.

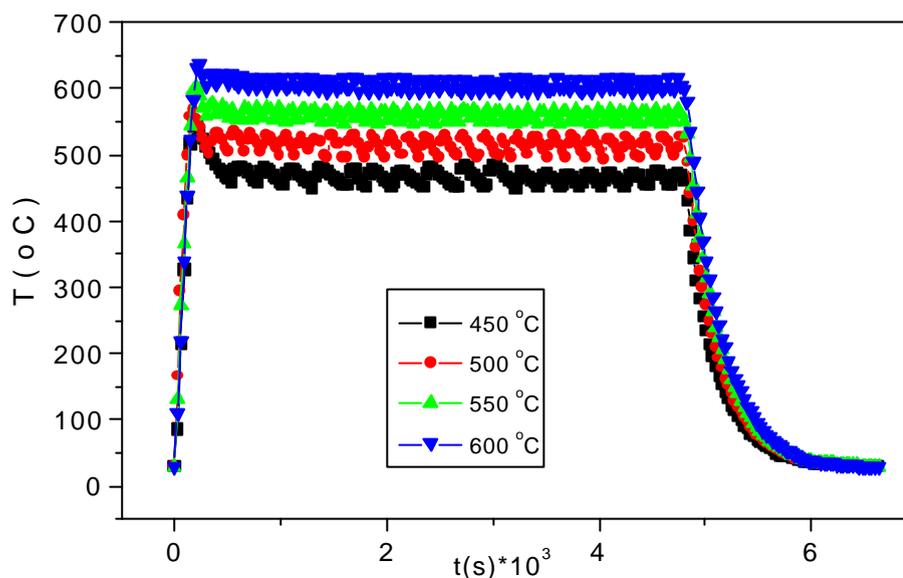


Figura 13 – Gráfico de testes de estabilidade de temperatura no porta amostra e respectivas curvas de aquecimento-resfriamento: $F_{\text{N}_2} = 400\text{sccm}$, $p = 1,9$ Torr, $T = 450^\circ\text{C}$, 500°C , 550°C e 600°C .

Na etapa de resfriamento, comandada pelo fluxo de gás no interior do reator e ventiladores externos, tempos em torno de $1,8 \cdot 10^3$ s foram necessários para atingir a temperatura ambiente. Fixado o valor da temperatura nominal, foi observada uma independência na manutenção da estabilidade da temperatura no interior do reator, para níveis distintos de fluxo de nitrogênio, indicativos de que a temperatura no interior do reator é comandada pela fonte auxiliar de aquecimento. No entanto, quando investigado o comportamento da temperatura, devido à contribuição exclusiva da pós-descarga, em função dos fluxos de nitrogênio (40sccm, 200sccm e 400sccm) constatou-se que um aumento de fator dez de disponibilidade de N_2 acarreta um aumento na temperatura de um fator superior a dois. Neste regime de operação, o limite de temperatura ficou em torno de 475°C , para o fluxo de 400sccm, que é próxima daquela citada na literatura para nitretação

do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ a volume constante, porém mostrou-se insuficiente em regime de plasma. Este último efeito pode ser creditado a algumas diferenças básicas dos regimes a volume constante e em fluxo gasoso, como: (1) maior retirada de energia do sistema pelo fluxo contínuo de gás, (2) menor nível de pressão de tratamentos realizados em fluxo.

A Figura 14, um fluxograma, na forma de diagrama de blocos, sintetiza as alternativas de processamento dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, bem como as técnicas de caracterização utilizadas.

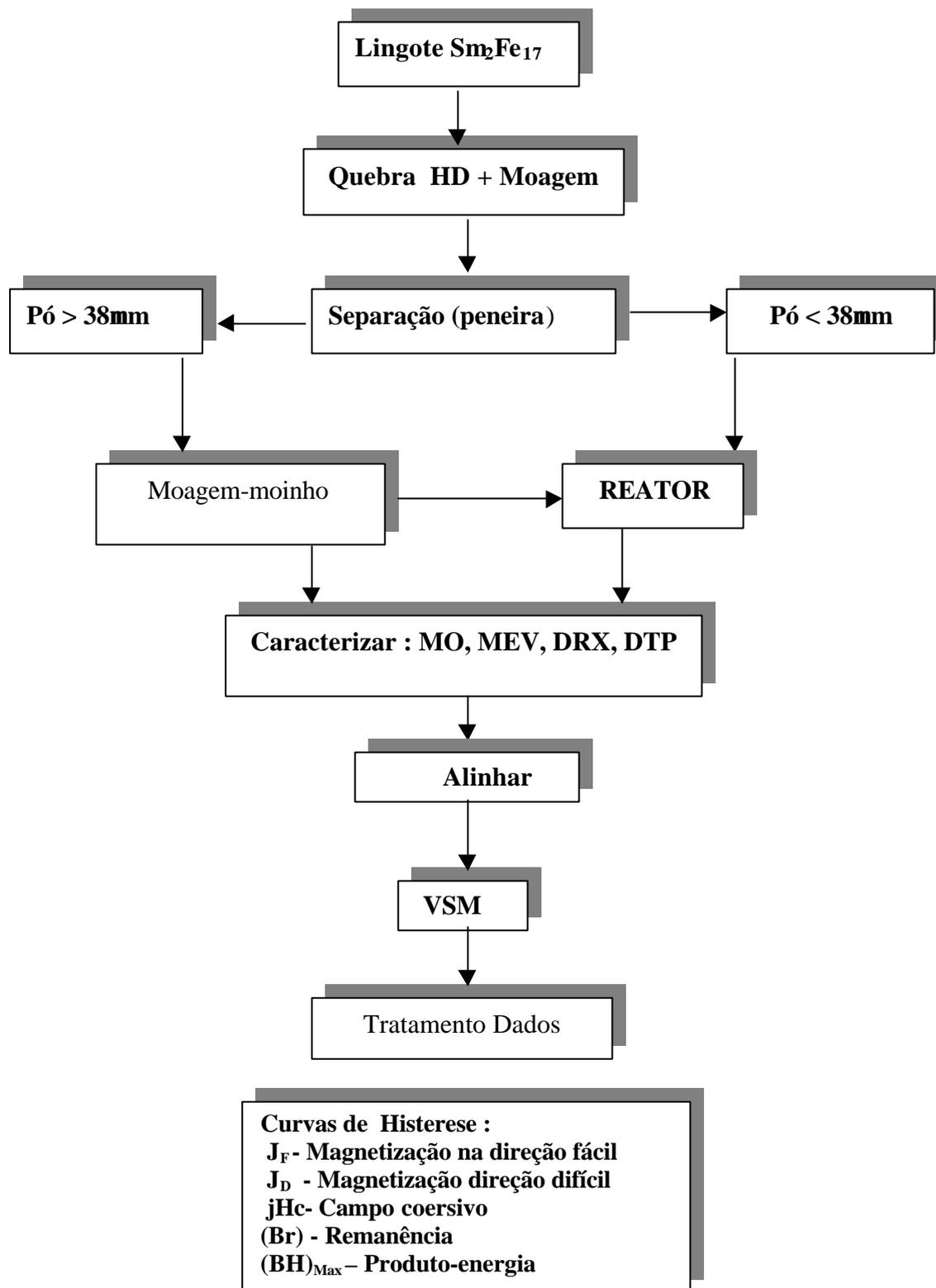


Figura 14 – Desenho do fluxograma indicando alternativas de processamento e técnicas de caracterização de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da Liga Utilizada

Análises realizadas na liga adotada neste trabalho, por microscopia eletrônica de varredura, produziram micrografias como a indicada na Figura 15. Verificou-se a coexistência de três regiões distintas: a escura, a cinza e a clara. Os resultados de análise elemental realizadas por energia dispersiva de raios-X mostram, Tabela 5 que estas fases correspondem, respectivamente, às composições aproximadas: Fe- α , $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$.

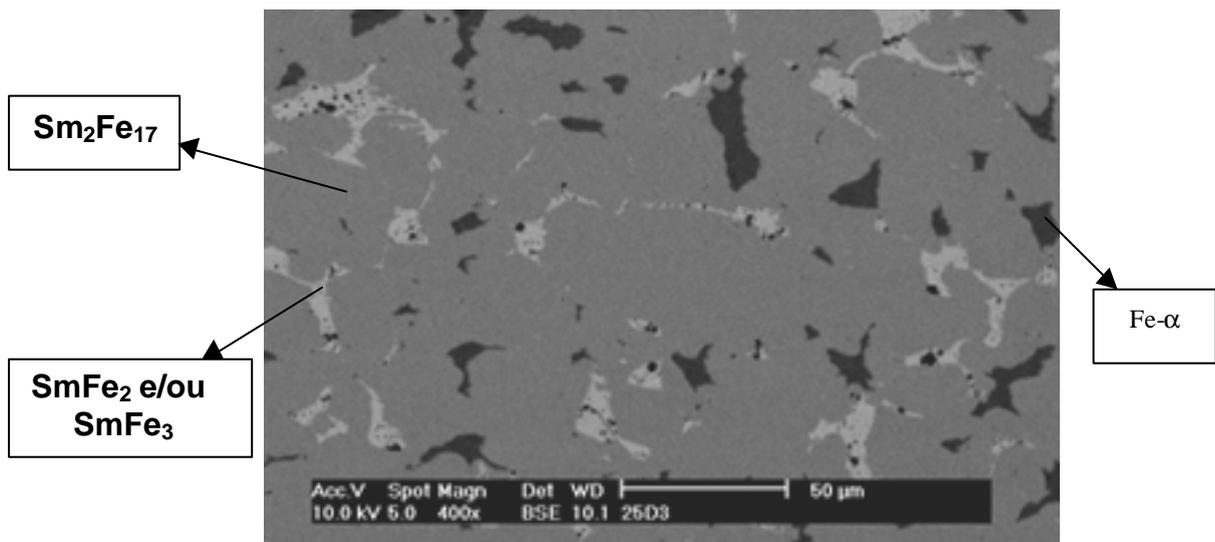


Figura 15 – Fotomicrografia da superfície do lingote indicando a presença das fases: Fe- α (escura) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (cinza) e $\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$ (clara).

Estas fases são as esperadas no diagrama de equilíbrio do sistema, Sm-Fe (Figura 2) devido à fusão não-congruente dos elementos constituintes. A presença de Fe- α indica que o tempo empregado na homogeneização, durante a etapa de solidificação da liga, foi insuficiente para o material adotado neste trabalho.

A coexistência de outras fases com a matriz $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ tende a degradar as propriedades magnéticas do intersticial. Percentuais crescentes de Fe- α tendem a aumentar a

polarização de saturação do material, no entanto, são acompanhados da degradação das demais propriedades magnéticas (KOBAYASHI, 1994). Com a fotomicrografia da Figura 4.1 e com auxílio do aplicativo *Analysis*, foi possível avaliar os percentuais, em volume, das fases presentes no lingote. Estes resultados estão expressos na Tabela 6, indicando majoritariamente a presença da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Tabela 5 - Composição de fases presentes no lingote de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Fase	At	%	Fase (composição)	Fase prevista
clara	Sm	28,05	$\text{SmFe}_{2,56}$	SmFe_2 ou SmFe_3
	Fe	71,95		
cinza	Sm	10,55	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
	Fe	89,45		
escura	Sm	-	-	-
	Fe	100	Fe- α	Fe- α

FONTE: do Autor.

Tabela 6 - Contribuição volumétrica das fases $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, Fe- α , e $\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$, presentes no lingote.

Fase	% Volume
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	88,37
$\text{SmFe}_2/\text{SmFe}_3$	6,22
Fe- α	5,70

FONTE: do Autor.

Devido à propriedade de as fases SmFe_3 e SmFe_2 absorverem massiva quantidade de hidrogênio e, conseqüentemente, expandirem-se, suas presenças na matriz $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ são determinantes no processo de pulverização do lingote pelo método H.D. (*Hydrogen-Decrepitation*) (HARRIS, 1979).

Uma verificação independente dos resultados obtidos para a composição da liga-mãe foi alcançada pela análise dos difratogramas indicados na Figura 16. Observa-se que, no caso mais favorável ($TP < 38 \mu\text{m}$), a indexação permite corroborar qualitativamente ser a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ a majoritária, seguida apenas de indícios das demais fases. Verifica-se também que, para condições idênticas de exposição, em $TP < 38 \mu\text{m}$ há resolução suficiente para indexação inequívoca de fases presentes. Já para $TP > 38 \mu\text{m}$ o decréscimo das intensidades relativas passa a comprometer a estatística do espalhamento e somente um número menor de informação pode ser alcançado. Ainda assim, o caso $TP > 38 \mu\text{m}$ apresenta aspectos reveladores tal como o aumento relativo na intensidade do pico característico da fase $\text{Fe-}\alpha$. Há aqui um forte indicativo de que a separação de tamanho de partículas, por peneiramento, possa levar à seletividade da fase $\text{Fe-}\alpha$. Este processo não só purificaria a liga como também conduziria à redução de tempos de processamento e melhoria das propriedades magnéticas dos intersticiais. Uma discussão mais detalhada sobre este ponto será efetuada na secção 4.7.4.

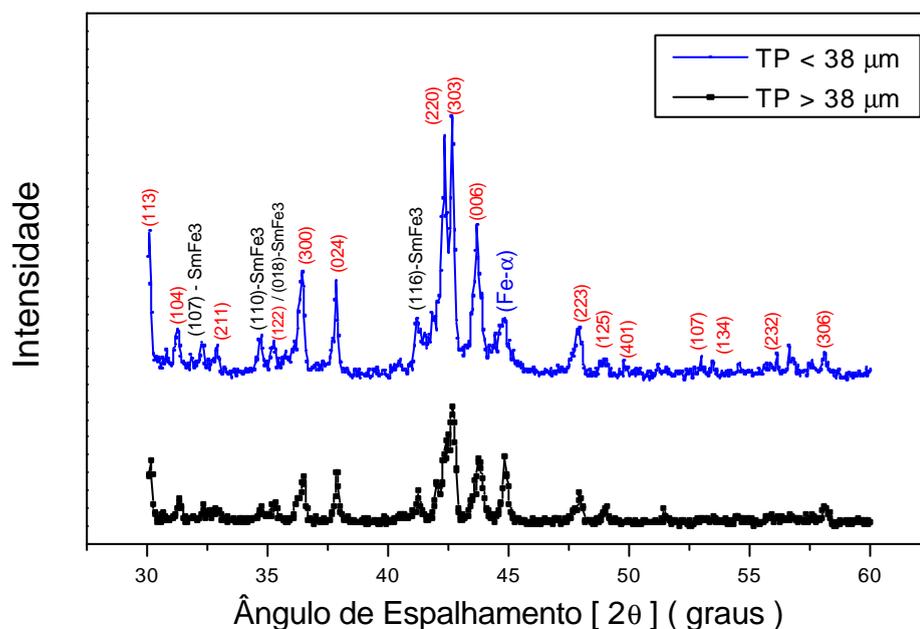


Figura 16 – Difratogramas da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, (azul) pó de $TP < 38 \mu\text{m}$, (preto) pó de $TP > 38 \mu\text{m}$.

Uma distribuição de tamanhos de partículas tipicamente usada nos ensaios, expressa de forma acumulativa e percentual, está apresentada no gráfico da Figura 17. Estes dados foram gerados a partir de micrografias obtidas no MEV. Para tanto, pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, TP < 38 μm , foi misturado e consolidado em matriz polimérica (baquelite). O tratamento de imagens sobre fotomicrografias foi realizado com o auxílio do aplicativo *Analysis*. Observa-se que cerca de 80% das partículas têm diâmetro médio menor que 15 μm . Ainda que menores tamanhos de partículas tendem a reduzir o intervalo de tempo de nitretação, esta opção tende a aumentar as possibilidades de degradação e oxidação da liga. Uma solução de compromisso foi alcançada experimentalmente adotando-se a distribuição de tamanho de partículas apresentada no gráfico da Figura 17.

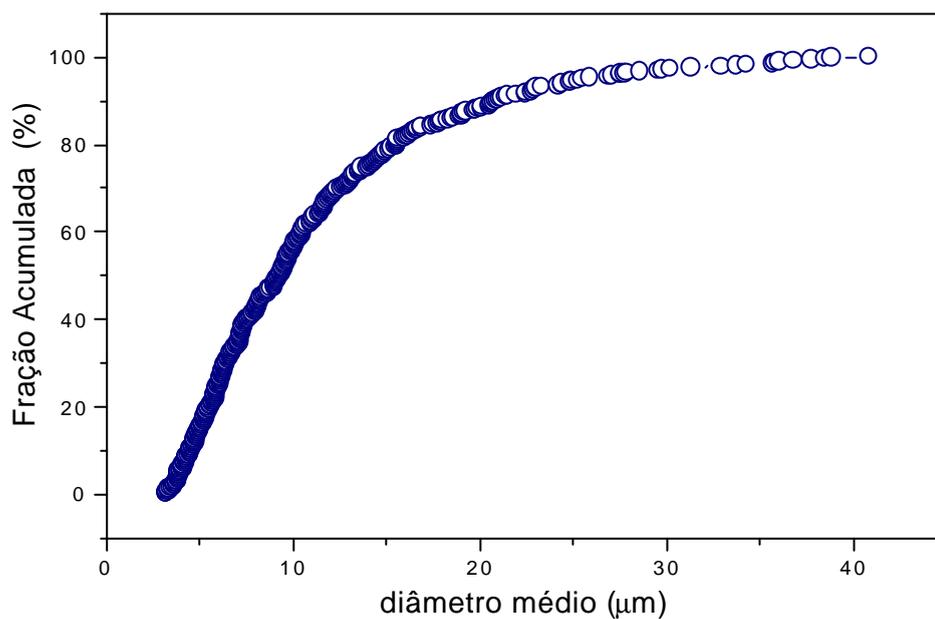


Figura 17 – Gráfico da distribuição granulométrica de partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, TP < 38 μm .

4.2 Resultados Preliminares da Produção do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ – Propriedades Magnéticas

4.2.1 Intersticiais produzidos a volume constante

A partir do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, de distribuição de tamanhos de partículas indicada na Figura 17, produziu-se intersticiais em reator a volume constante. As figuras de mérito magnético estão apresentadas na Tabela 7.

Através de ensaios realizados com tempo de processamento de $t = 1,8 \cdot 10^4 \text{ s}$ (5h), constatou-se um aumento, em relação à liga virgem, de um fator dois na coercividade e no parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina de três no produto $(\text{BH})_{\text{max}}$. Estes resultados são comparáveis com aqueles obtidos por Leite (1998).

Tabela 7 – Propriedades magnéticas da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{TP} < 38 \mu\text{m}$, e do intersticial produzido a volume constante: $t = 1,8 \cdot 10^4 \text{ s}$ (5 h); $T = 450^\circ\text{C}$, $p = 600\text{Torr}$.

Propriedades	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	Nitretada convencional*
B_r	0,64 T	0,74 T
J_f	1,27 T	1,32 T
J_d	0,98 T	0,62 T
$D = J_f - J_d$	0,29 T	0,70 T
$\mu_0 j H_c$	0,018 T	0,04 T
$(\text{BH})_{\text{max}}$	3,1 kJ/m^3	10,5 kJ/m^3

FONTE: do Autor.

4.3 Intersticiais Produzidos na Pós-descarga de N_2

Nosso propósito, neste tópico, é resgatar o alcance dos trabalhos precedentes do grupo com reator de plasma alimentado com N_2 . Além disso, testou-se o alcance das alterações realizadas no sistema visando otimizar o processamento.

Essencialmente duas foram as alterações: (1) o aumento do diâmetro do tubo de quartzo do reator de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{m}$ para $1,7 \cdot 10^{-2} \text{m}$, mantida a parede do tubo em $1,5 \cdot 10^{-3} \text{m}$, objetivando aumentar a área da amostra em contato com as espécies ativas geradas no plasma; (2) introdução de uma fonte auxiliar de aquecimento, redesenhada para atender a nova geometria do sistema, visando melhorias no alcance e estabilização das temperaturas e redução dos tempos de processamento.

4.3.1 Efeitos derivados das alterações no reator

Em trabalho anterior, havia-se notado uma sensível melhoria nas propriedades magnéticas dos intersticiais produzidos, quando o procedimento era interrompido; e o pó, mexido (LEITE, 1998^b). Todavia tal procedimento tem pelo menos dois inconvenientes:

- 1) aumenta o tempo de processamento;**
- 2) com a abertura do sistema há entrada indesejável de oxigênio no sistema.**

Assim, com o aumento do diâmetro do tubo de quartzo no reator foi possível aumentar a área livre do porta-amostra e, conseqüentemente, diminuir a espessura da camada de amostra. Desta forma, havia uma expectativa de que o efeito de melhoria, por mexer o pó, fosse alcançado por uma mais uniforme distribuição do pó frente à pós-descarga, sem os inconvenientes do processo anterior. Essas expectativas foram

integralmente confirmadas, conforme se resume nos dados apresentados no gráfico da Figura 18.

Além do efeito uniformizante, proporcionado pelo aumento do diâmetro do tubo de quartzo, há que se mencionar um efeito complementar derivado da mesma alteração. O aumento da área da secção reta do reator melhorou sensivelmente as condições de fluxo, reduzindo a probabilidade de recombinação do nitrogênio atômico junto à parede do tubo de quartzo.

Este efeito favorece a disponibilidade de nitrogênio à formação de intersticiais.

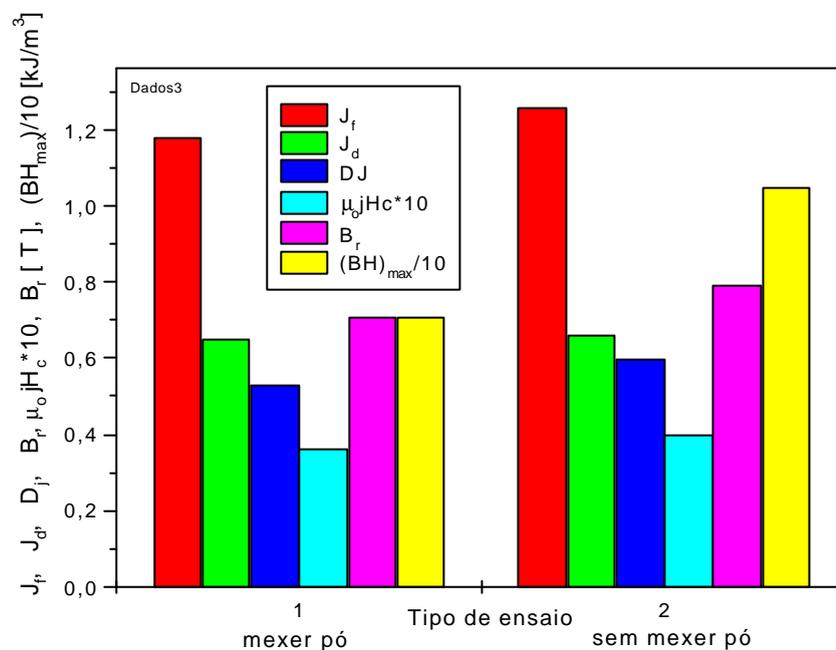


Figura 18 – Gráfico de mérito magnético do intersticial produzido: (1) homogeneizado o pó,

$t = 80\text{min} = 4 \times 20\text{min}$ e (2) $t = 80\text{min}$. $F_{N_2} = 400\text{sccm}$, $p = 1,91\text{ Torr}$, $T = 500^\circ\text{C}$, nitretação em plasma.

Outra alteração notável se deve à liberdade alcançada com a introdução da fonte auxiliar de aquecimento. Este dispositivo permite que se disponha de dois parâmetros de controle: a temperatura e o

tempo de processamento. Para o caso do nitrogênio, concluiu-se, experimentalmente, que os parâmetros que otimizaram o processo foram: temperatura no interior do reator de 500 °C e tempo de processamento de aproximadamente $4,8 \cdot 10^3$ s (80min).

Finalmente, para o novo sistema, examinou-se o efeito de diferentes fluxos gasosos sobre as propriedades magnéticas dos intersticiais produzidos. Embora diversos regimes de fluxo (20, 40, 100, 200 e 400sccm) tenham sido experimentados, constatou-se que as propriedades magnéticas de interesse possam ser alcançadas por fluxo de ordem de 20sccm, fixando-se a temperatura no interior do reator em 500°C e o tempo de processamento em $4,8 \cdot 10^3$ s. Regimes mais altos podem ser usados sem que qualquer alteração significativa seja observada.

Resumidamente, destaca-se como as observações mais relevantes sobre as alterações no sistema:

- (1) A área livre proporcionada pelo reator à amostra permite que o processamento seja realizado sem a necessidade de abertura do reator para homogeneização mecânica do pó;
- (2) O tempo e a temperatura são agora parâmetros adicionais de controle, graças à introdução da fonte auxiliar de aquecimento;
- (3) A partir de 20 sccm, para tempo e temperaturas fixados, as propriedades magnéticas são independentes dos fluxos de nitrogênio utilizados.

Valores médios de referência, para algumas figuras de mérito magnético, alcançados com processamento na pós-descarga de nitrogênio estão listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Figuras de mérito magnético de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ produzido na pós-descarga de plasma de N_2 . Condições de ensaio: $p = 1,9\text{Torr}$, $T = 500^\circ\text{C}$, $t = 4.8.10^3\text{s}$, $F_{\text{N}_2} = 20\text{scm}$.

B_r	0,7 T
J_f	1,3 T
J_d	0,7 T
$DJ = J_f - J_d$	0,6 T
m_0jH_c	0,05 T
$(BH)_{\text{Max}}$	12 kJ/m^3

FONTE: do Autor.

Um cálculo simples permite-nos avaliar a ordem de grandeza do fluxo gasoso necessário para nitrificar totalmente 60.10^{-6}kg de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, ou seja, $4,8.10^{-5}$ mols. Admitindo-se que cada célula unitária da liga comporte até três átomos de nitrogênio, que redundam em $1,4.10^{-4}$ mols. A avaliação da disponibilidade de N_2 no interior do reator pela equação:

$$Q = 2,69.10^{19} \phi \text{ [moléculas/min]} \quad (16),$$

em que (Q) e (ϕ) representam, respectivamente, a velocidade de bombeamento e o fluxo de nitrogênio (ϕ), este último dado em [scm]. Para um tempo de processamento de 40min, tem-se:

$$Q \Delta t = 1,08.10^{21} \phi \text{ [moléculas de } \text{N}_2\text{]} \quad (17).$$

Admitindo-se, numa avaliação subestimada (RICARD, 1994), que a taxa de dissociação do N_2 seja em torno de 1%, isto conduz à disponibilidade de nitrogênio atômico de:

$$(Q \Delta t)/100 = 1,08.10^{19} \phi \text{ [moléculas de } \text{N}_2\text{]}, \quad (18),$$

que corresponde a $n' = 1,3.10^{-5} \cdot \phi$ mol. Comparando-se esse último valor com aquele ($1,4.10^{-4}$ mol), necessário para nitrificar a massa total de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, terá como resultado um fluxo de 10scm. Este último resultado, permite afirmar que, mesmo em menores valores de fluxo de N_2 , há um excedente de nitrogênio atômico, tornando-se diminuto do efeito da variação do

fluxo de N_2 na formação dos intersticiais. Assim, a possibilidade de processar intersticiais em baixos fluxos de N_2 tanto reduz custos quanto minimiza os efeitos de degradação das propriedades magnéticas dos intersticiais por perdas de finos.

4.4 Efeito de Misturas ($N_2 + H_2$)

4.4.1 Expectativas

A opção do uso de misturas gasosas ($N_2 + H_2$) para a modificação intersticial do Sm_2Fe_{17} , na pós-descarga de plasmas excitados por microondas, pode ser justificada nos seguintes pontos:

- percentuais limitados de H_2 na mistura com N_2 induzem ao acréscimo de nitrogênio atômico na descarga (MALVOS, 1994);
- a reatividade do hidrogênio atômico presente na pós-descarga pode ser eficiente na remoção de oxigênio adsorvido nas superfícies do reator e das partículas de Sm_2Fe_{17} (RICARD, 1992);
- a possibilidade de posicionamento de átomos de hidrogênio nos sítios $9(e)$ e $18(g)$ da rede cristalina do Sm_2Fe_{17} contribuem para a fixação dos átomos de nitrogênio nos sítios $9(e)$ (CHRISTODOULOU, 1993^a);

- fragilização (FUKUNO, 1992) e (KWON, 1994), da liga durante processamento induz à criação de trincas e conseqüentemente aumento na superfície livre; este último efeito leva à redução nos tempos de processamento.

4.4.2 Parâmetros de controle

Devido à alteração de condutividade térmica do plasma da mistura ($N_2 + H_2$), quando comparada à do plasma de N_2 , verificou-se, experimentalmente, que a temperatura mais adequada ao processamento é de $525^\circ C$.

Tendo fixado a temperatura de operação no interior do reator, constatou-se que o tempo de processamento, para a estabilização das propriedades magnéticas, pode ser alcançado já a partir de $1,2 \cdot 10^3 s$ (20min). Determinada a redução de tempo de processamento, em relação àqueles realizados com N_2 ($4,8 \cdot 10^3 s$), alcançou-se um fator de quatro, não só sem prejuízo, mas, na verdade, com alguma melhoria das propriedades magnéticas alcançadas.

É digno de nota que a não estabilização das propriedades magnéticas do material processado para tempos inferiores a $1,2 \cdot 10^3 s$ não deve ser creditada ao processo em si, mas às limitações do sistema em atingir o equilíbrio térmico, em tempos menores que $0,3 \cdot 10^3 s$, conforme apresentado no gráfico da Figura 13. Por ter em conta esta dificuldade e afastar completamente a possibilidade de dificuldade operacional de estabilização da temperatura, fixou-se o tempo de processamento da mistura ($N_2 + H_2$) em $2,4 \cdot 10^3 s$.

Diversos testes foram realizados na busca de otimizar os percentuais dos gases na mistura ($N_2 + H_2$). Por fim, para a temperatura e tempo fixados anteriormente, determinou-se que o melhor desempenho foi alcançado com a mistura de 40sccm de nitrogênio e 20sccm de hidrogênio.

Fixadas as condições de processamento para as misturas, examinaram-se dois aspectos complementares:

- (1) O limite da massa de pó que pode ser processada no sistema, resguardados: o alcance das figuras de mérito e as perdas de pós finos da liga pulverizada, que tendem a se acumular no suporte do porta-amostra ou ser aspirado pela bomba de vácuo. Uma síntese desta atividade, que estabelece os limites de operacionalidade em relação à massa processada em nossa configuração atual, está apresentada nos gráficos nas Figuras 19 e 20. Deste modo, fixou-se que massas entre 50 e $100 \cdot 10^{-6} \text{kg}$ estão dentro do limite operacional do sistema.

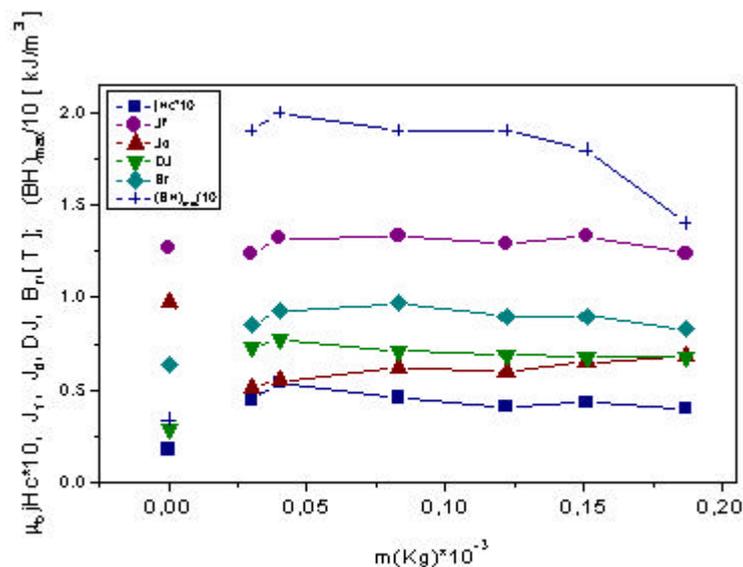


Figura 19 – Gráfico do comportamento de propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função da massa de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ acondicionada no porta-amostra. Fixos: $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $F_{\text{H}_2} = 20\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$, $p = 1,9\text{Torr}$, $T = 525^\circ\text{C}$. As figuras de mérito magnético para $m = 0,00$ referem-se à liga não tratada.

- (2) Tendo previamente constatado que a reprodutibilidade do modelo de VSM, utilizado em medidas de momento magnético em amostras ferromagnéticas, está perfeitamente dentro do alegado pelo fabricante ($< 2\%$), e por ter em conta as dificuldades de estimar as contribuições de cada etapa, desde a estabilidade dos parâmetros de controle de processamento, a confecção de amostras, e ainda os ajustes gráficos da curva de histerese para obtenção dos valores de coercividade ($\mu_0 jH_c$), remanência (B_r) e produto-energia $(BH)_{\text{Max}}$, decidiu-se realizar um

conjunto de oito ensaios visando estabelecer os limites de tolerância admissíveis em nossos valores numéricos representativos das medidas magnéticas. A Tabela 4.5 resume os resultados desta investigação.

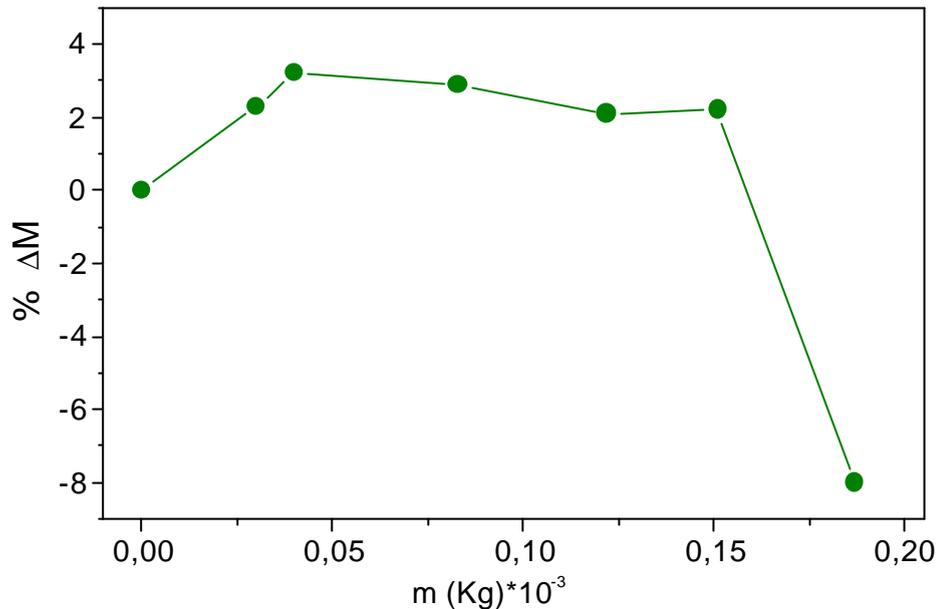


Figura 20 – Gráfico do comportamento do ganho de massa do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função da massa de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ acondicionada no porta-amostra. Fixos: $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $F_{\text{H}_2} = 20\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$, $p = 1,9\text{Torr}$, $T = 525^\circ\text{C}$.

Na Tabela 9, também se apresenta os percentuais de ganhos de massas das amostras processadas. Como já foi antecipado, estes valores permitem que se faça uma estimativa da estequiometria em relação ao nitrogênio intersticial ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$). No presente caso, a estimativa fornece $\langle x \rangle \cong 2,5$. Este certamente é um indicativo da eficiência do processamento alcançado com o tratamento em plasma de mistura gasosa ($\text{N}_2 + \text{H}_2$), especialmente tomando-se em conta que a razão entre o tempo de processamento em reator de volume constante e o tempo de processamento em plasma é maior que duas ordens de grandeza ($3,6 \cdot 10^5 / 2,4 \cdot 10^3$). Considerando-se ainda que a potência desenvolvida no reator a volume constante é maior que

a no reator de microondas, o ganho no processamento favorece em muito ao processamento por plasma.

Tabela 9 – Figuras de mérito magnético do intersticial e ganho de massa.

Fixos: $F_{N_2} = 40\text{sccm}$, $F_{H_2} = 20\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3 \text{ s}$, $p = 1,9\text{Torr}$, $T = 525^\circ\text{C}$.

ensaio	$m_0 j H_c$ (T)	J_f (T)	J_d (T)	DJ (T)	B_r (T)	$(BH)_{Max}$ (kJ/m^3)	DM %
1	0,050	1,30	0,55	0,75	0,9	19	1,9
2	0,041	1,3	0,53	0,77	0,89	18	2,9
3	0,047	1,33	0,57	0,76	0,89	17	3,2
4	0,046	1,33	0,62	0,71	0,97	19	2,3
5	0,054	1,32	0,55	0,77	0,93	20	2,2
6	0,044	1,24	0,51	0,73	0,85	19	2,2
7	0,041	1,29	0,6	0,69	0,9	19	-
8	0,043	1,33	0,65	0,68	0,9	18	-
Média	0,046	1,31	0,57	0,73	0,90	19	2,5
Desvio (sd)	0,005	0,03	0,05	0,04	0,03	0,9	0,5

FONTE: do Autor.

A presença do hidrogênio na mistura reduz o tempo de processamento, em relação aos intersticiais produzidos em N_2 , no mínimo de um fator quatro, sobrepujando ainda aqueles valores de propriedades, exceto o da coercividade. Destacam-se a estabilidade da polarização na direção fácil, $J_f \cong 1,3\text{T}$; a abrupta queda da polarização na direção difícil, $J_d \cong 0,57 \text{ T}$, o valor da remanência (B_r) em torno de 1,0 T.

Com base nos dados da Tabela 9, pode-se destacar a baixa dispersão das medidas referentes à polarização, coercividade e remanência, em contraste com os maiores desvios

observados no produto $(BH)_{\text{Max}}$ e no ganho percentual de massa (DM). Estes dois resultados diferenciados podem ser interpretados como:

- (1) mesmo com uso de balança analítica com resolução 0,05mg, permanecem as dificuldades operacionais de medidas de massa de pó, devido a perdas de pó durante ensaio ou de resíduo de tolueno ainda presente no pó a ser tratado;
- (2) o produto $(BH)_{\text{Max}}$, é uma grandeza obtida graficamente e originada do produto de outras duas grandezas magnéticas primárias, a indução magnética e o campo magnético efetivo sobre a amostra.

4.5 Efeito de Misturas ($N_2 + CH_4$)

4.5.1 Expectativas

A possibilidade de modificação intersticial, com gás a volume constante, pela inserção de átomos de carbono na rede cristalina do Sm_2Fe_{17} , é bem conhecida na literatura (CHRISTODOULOU, 1993^c). No entanto, neste trabalho, a opção por misturas de ($N_2 + CH_4$), foi fundamentada na reatividade do carbono e das espécies ativas produzidas no plasma e existentes na pós-descarga, sobre o oxigênio adsorvido nas paredes do reator ou na superfície das partículas (RICARD, 1992). Esta indicação está baseada nas seguintes informações:

- (1) o oxigênio é capaz de conduzir a degradação de figuras de mérito magnético do intersticial (IRIYAMA, 1992),
- (2) ocorrem efeitos de *limpeza*, de misturas contendo CH_4 , sobre superfícies metálicas, como ferro puro sinterizado (ROBINO, 1983), tratadas em plasma. Desta forma, pode-se estabelecer um crédito inicial de que misturas ($N_2 + CH_4$) possam efetivamente conduzir à melhoria nas figuras de mérito magnético dos

intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ produzidos na pós-descarga de plasmas excitados por microondas.

4.5.2 Parâmetros de controle

Intersticiais produzidos em tempos de processamento de $4,8 \cdot 10^3$ s, e em misturas ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$), com fluxo de nitrogênio de 100 sccm, e de metano em 4 sccm, tiveram suas figuras de mérito magnético otimizadas em torno de 525°C . Observou-se, também, uma forte tendência à degradação do intersticial, possivelmente em Fe- α e Sm-N, em temperaturas superiores a 550°C .

Comparando-se os valores das propriedades magnéticas do intersticial produzido em mistura ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$), em relação aos resultados obtidos com misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$), pode-se destacar:

- (1) uma redução no valor da polarização na direção fácil (J_f). Tal comportamento não foi acompanhado na polarização na direção dura (J_d), acarretando na degradação do parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina (DJ). Estes efeitos podem ser creditados à menor eficiência no processo de nitretação devido ao carbono residual depositado sobre as partículas; carbonetação parcial da amostra, que conduz à menores valores de anisotropia magnetocristalina, em relação àqueles alcançados pela nitretação. No gráfico da Figura 4.9, está apresentada a tendência do ganho percentual de massa (%DM) em função do tempo de permanência do CH_4 na descarga, indicando até um valor de 5%, superior ao valor esperado de 3,4%. Este resultado corrobora com o argumento de que a degradação das figuras

de mérito magnético dos intersticiais possa ser originada do carbono residual formado no interior do reator;

- (2) um aumento na coercividade ($\mu_0 jH_c$), de um fator três. Este resultado surpreendente é creditado à possibilidade de pulverização do intersticial durante o processamento. Esta forte afirmativa está fundamentada em duas observações: (a) perdas acentuadas de massa do pó fino tratado, quando produzido em misturas ($N_2 + CH_4$). Parte desta dificuldade foi contornada aumentando-se as dimensões do porta amostra; (b) confirmação, ainda que qualitativamente, da forte tendência de aumento de pós finos, quando o Sm_2Fe_{17} foi tratado com misturas contendo CH_4 . Micrografias obtidas de intersticiais, na forma de pó livre, produzidos em várias modalidades de misturas gasosas estão apresentadas na secção 4.8.1.
- (3) O aumento do produto-energia máximo, $(BH)_{Max} \cong 30 \text{ kJ/m}^3$, em torno de 50% maior do que aqueles valores encontrados em intersticiais produzidos em misturas ($N_2 + H_2$), está associado ao endurecimento magnético do material durante o processamento.

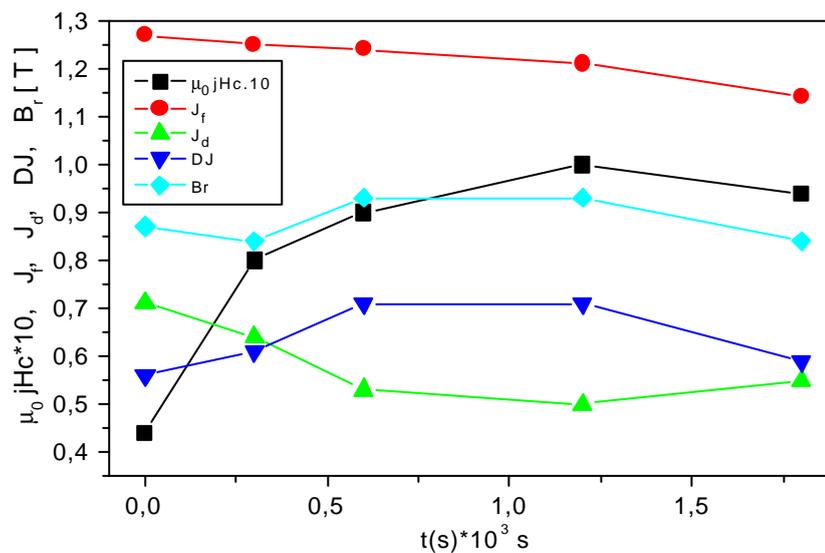


Figura 21 – Gráfico do comportamento de propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função do tempo de alimentação de fluxo de CH_4 no processamento.
 $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{\text{CH}_4} = 4\text{sccm}$, $p = 1,9\text{Torr}$, $t = 1,8 \cdot 10^3\text{s}$.

Objetivando reduzir a massa de carbono residual, e maximizar as figuras de mérito magnético do intersticial, monitorou-se o tempo de permanência de metano na descarga. Alguns destes resultados estão apresentados nos gráficos da Figura 21 e 22. Observa-se que o tempo de permanência de CH_4 inferior a $1,0 \cdot 10^3\text{s}$ levou à otimização das figuras de mérito magnético dos intersticiais e conduziu ao ganho de massa em torno de 3,5%, Figura 23, ou seja $x \cong 3,1$.

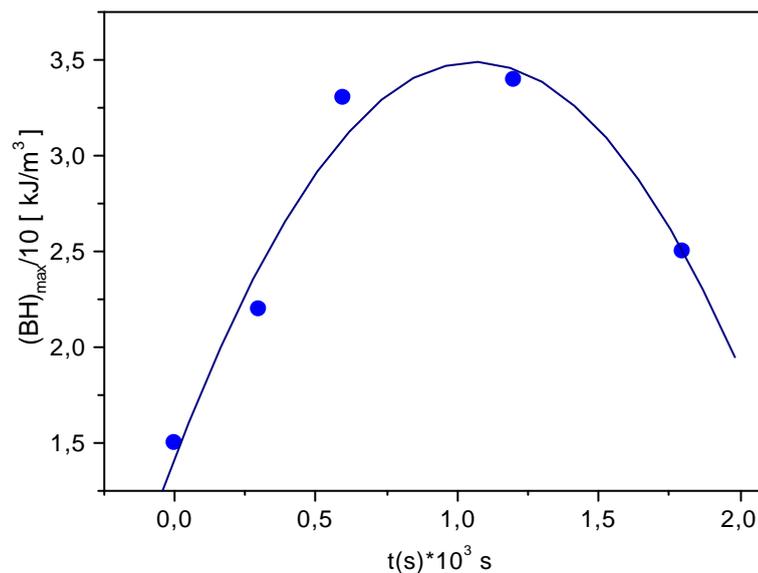


Figura 22 – Gráfico do comportamento do produto $(BH)_{\text{Max}}$ do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função do tempo de alimentação de fluxo de CH_4 no processamento.
 $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{\text{CH}_4} = 4\text{sccm}$, $p = 1,9\text{Torr}$, $t = 1,8 \cdot 10^3\text{s}$.

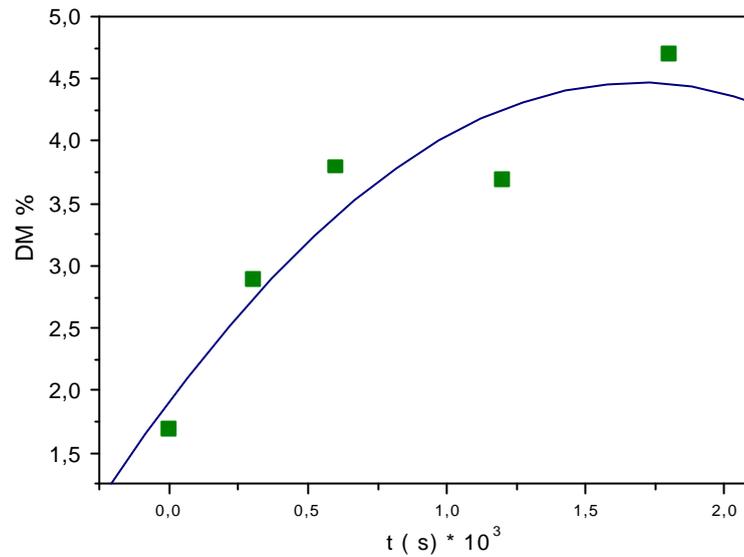


Figura 23 – Gráfico do comportamento do ganho percentual de massa, em função do tempo de alimentação do CH₄ no processamento. F_{N₂} = 100sccm, F_{CH₄} = 4sccm, p = 1,9 Torr, t = 1,8.10³s.

Uma outra forma investigada, além daquela de reduzir o tempo de alimentação de CH₄, foi de se variar o percentual de CH₄ na mistura gasosa. Assim, fixando-se o tempo de processamento em 2,4.10³s, cerca de 2% de metano em misturas (N₂ + CH₄) mostraram-se suficientes para maximizar os valores das propriedades magnéticas. Nota-se o notável aumento na coercividade e no produto (BH)_{Max}, conforme mostra a Figura 24.

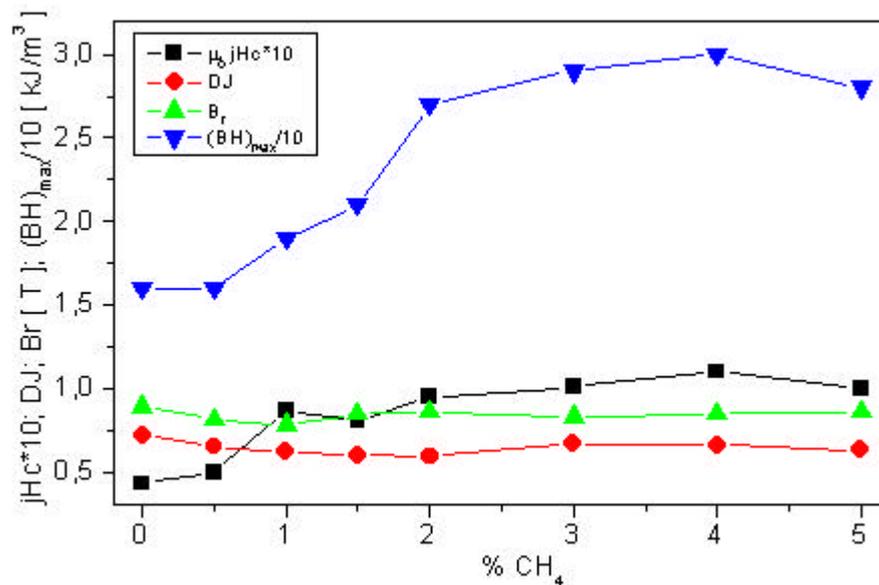


Figura 24 – Gráfico do comportamento das figuras de mérito magnético do intersticial em função do percentual de CH₄ na mistura. $F_{N_2} = 100\text{sccm}$, $p = 1,9\text{ Torr}$, $t = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$.

4.6 Efeito de Misturas (N₂ + H₂ + CH₄)

4.6.1 Expectativas

Mostrou-se, até este ponto das discussões, algumas peculiaridades de propriedades magnéticas dos intersticiais produzidos na pós-descarga de plasmas excitados por microondas.

Resumidamente:

- (1) tratamento com N₂ possibilitou a otimização das propriedades magnéticas em tempos não maiores que $4,8 \cdot 10^3\text{s}$, sendo este valor inferior uma ordem de grandeza em relação aos processamentos realizados a volume constante;
- (2) tratamento com misturas (N₂ + H₂) acarretou ainda uma evolução nas figuras de mérito magnético, em relação àquelas obtidas com N₂, acompanhada de redução de tempo de tratamento, fator 4. No entanto não foram observadas variações significativas da coercividade.

(3) tratamento em ($N_2 + CH_4$) conduziu, indistintamente, a um aumento na coercividade de um fator 3, em relação ao valor obtido com N_2 , induzindo concomitantemente um incremento no produto $(BH)_{Max}$. Todavia misturas ricas em CH_4 ou o uso contínuo deste gás na descarga conduz em degradação da remanência (B_r) e do parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina (DJ).

Assim, o uso de misturas gasosas ($N_2 + H_2 + CH_4$) pode vir a constituir numa opção interessante. Este indicativo pode ser sustentado nas seguintes observações:

- (1) o hidrogênio atômico tem a capacidade de criar trincas nas partículas;
- (3) o hidrogênio atômico é capaz de reagir, e ainda mais efetivamente o carbono, com o oxigênio adsorvido nas superfícies do reator e das partículas;**
- (4) é possível a descarbonetação, por parte do hidrogênio atômico e por seus radicais CH_3 , CH_2 e CH , levando à minimização de carbono residual sobre as paredes do reator ou sobre a superfície das partículas.
- (4) a diminuição de carbono excedente sobre a superfície das partículas possibilita uma maior eficiência no processo de nitreção.

Comparando-se os resultados mostrados nas Figuras 25 e 26 com aqueles obtidos com as misturas ($N_2 + CH_4$), Figura 21, pode-se extrair os seguintes indicativos:

- (1) a presença do hidrogênio na mistura conduz a uma maior estabilidade nas propriedades magnéticas dos intersticiais;
- (2) tempos de manutenção do CH_4 na mistura em torno de $0,3 \cdot 10^3$ s levam à saturação das figuras de mérito magnético dos intersticiais.

Isto nos leva a acreditar que o efeito removedor do carbono sobre o oxigênio adsorvido nas superfícies amostra/reator tem lugar em intervalos de tempo muito reduzidos.

Devido à dificuldade de se estabelecer equilíbrio térmico no reator para intervalos de tempo inferiores a $0,3 \cdot 10^3$ s, a redução do tempo de manutenção do metano na mistura é uma medida difícil de ser realizada.

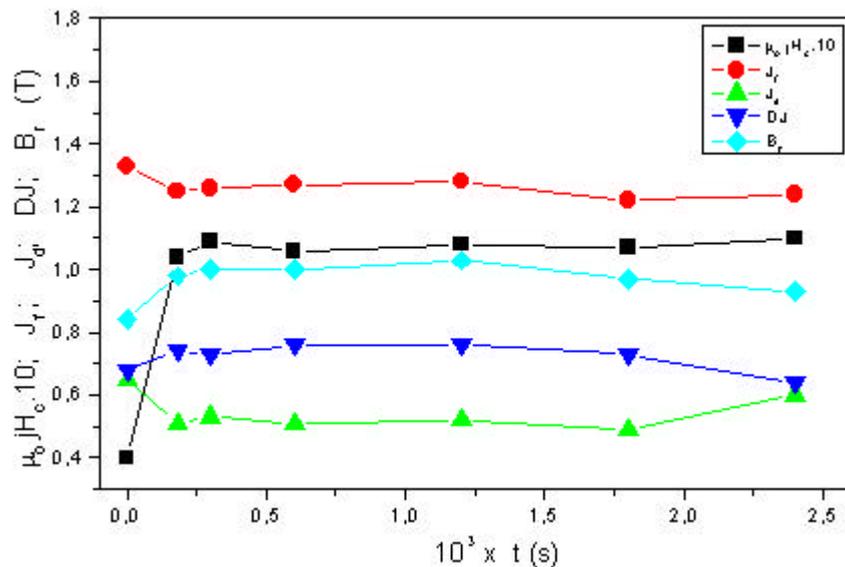
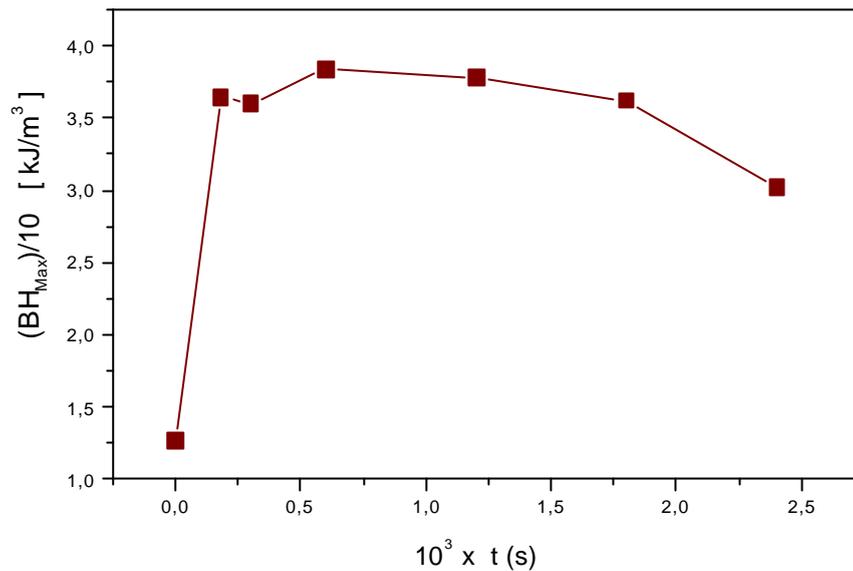


Figura 25 – Gráfico do comportamento das figuras de mérito magnético do intersticial em função do tempo de manutenção do CH_4 na mistura. $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{(\text{CH}_4 + \text{H}_2)} = 4\text{sccm}$, $p = 1,9$ Torr, $t = 2,4 \cdot 10^3$ s.

Nossa estimativa é de que, contornada a questão do equilíbrio térmico, o efeito promovido pelo metano não necessite mais que umas poucas dezenas de segundos para ser efetivado. Observa-se, nos gráficos da Figura 25, que o tempo de alimentação do metano na mistura para que ocorra a estabilização das figuras de mérito magnético é de aproximadamente $0,3 \cdot 10^3$ s. Muito provavelmente essa especial efetividade do metano deve-se às espécies ativas geradas pela ação dissociativa do plasma sobre os elementos da mistura gasosa no reator.



**Figura 26 – Gráfico do comportamento do produto $(BH)_{\text{Max}}$ de intersticiais em função do tempo de manutenção do CH_4 na mistura.
 $F_{\text{N}_2} = 100\text{sccm}$, $F_{(\text{CH}_4 + \text{H}_2)} = 4\text{sccm}$, $p = 1,9 \text{ Torr}$, $t = 2,4 \cdot 10^3 \text{ s}$.**

Mesmo com a presença do hidrogênio, para maiores tempos de alimentação de metano na mistura, verifica-se uma sensível degradação das propriedades magnéticas dos intersticiais. Este efeito pode ser decorrente de o excesso de metano na mistura dar início ao depósito de carbono sobre as superfícies da amostra.

Mais um indício dos benefícios das misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$) em relação às outras misturas já discutidas pode ser verificado comparando os resultados de ganho percentual de massa (%DM), mostrado no gráfico da Figura 27 com aquele apresentado na Figura 23. Fica evidente que, em misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$), além de se atingir o percentual em torno de 3,7%, que implica o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, $x \cong 3,3$, mesmo para tempos excessivos de CH_4 na mistura, em torno de $1,2 \cdot 10^3 \text{ s}$, a degradação nas figuras de mérito magnético do intersticial é menos abrupta do que aquelas observadas sem a permanência do H_2 .

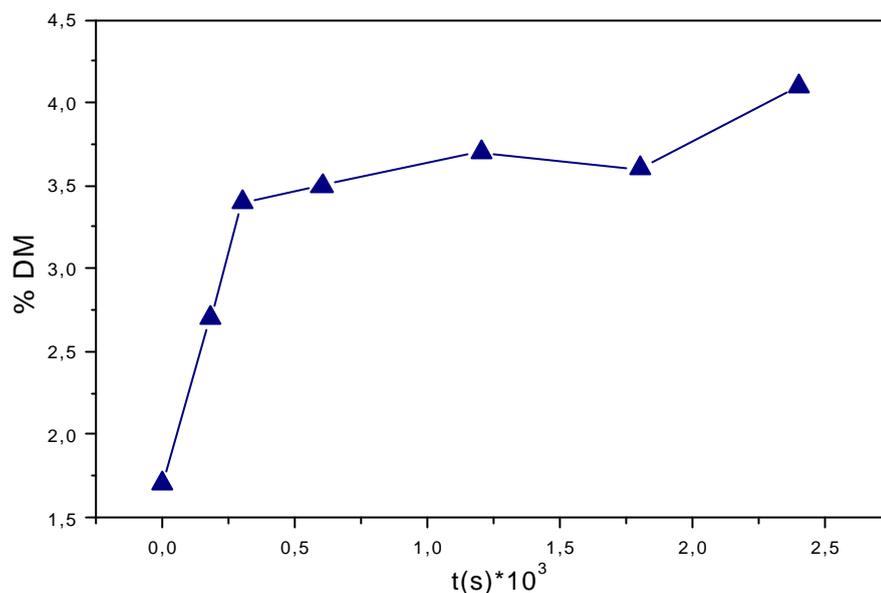


Figura 27 – Gráfico do ganho percentual de massa (% DM) em função do tempo de manutenção do CH₄ na mistura. $F_{N_2} = 100\text{sccm}$, $F_{(CH_4 + H_2)} = 4\text{sccm}$, $p = 1,9\text{Torr}$, $t = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$.

O gráfico apresentado na Figura 28 sintetizam os resultados, até então discutidos, dos efeitos das misturas gasosas sobre os intersticiais produzidos na pós-descarga de plasmas excitados por microondas. Nota-se a evolução das figuras de mérito magnético do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ até a otimização obtida com os intersticiais produzidos em misturas $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)^*$. O asterisco é indicativo de que o tempo de manutenção de CH_4 na mistura corresponde a apenas $0,3 \cdot 10^3\text{s}$.

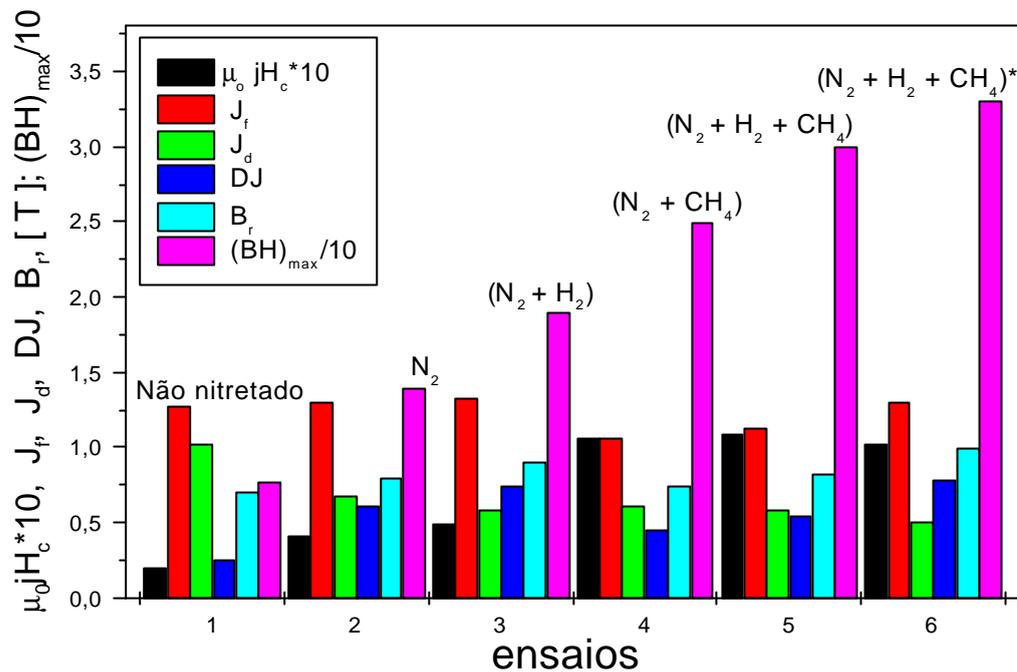


Figura 28 – Gráfico do comportamento de figuras de magnético em função do tipo de mistura gasosa: $F_{N_2} = F_{H_2} = 40\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$, $T = 525^\circ\text{C}$, $p = 1,9\text{ Torr}$, (1) liga não tratada, (2) N_2 , (3) $(N_2 + H_2)$, (4) $(N_2 + CH_4)$, (5) $(N_2 + H_2 + CH_4)$, $t_{CH_4} = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$, (6) $(N_2 + H_2 + CH_4)^*$, $t_{CH_4} = 0,3 \cdot 10^3\text{s}$.

4.7 Influência da Granulometria

4.7.1 Expectativa

Mostrou-se, na secção 4.4, que o efeito da mistura $(N_2 + H_2)$ foi inócuo para promover modificação no valor de coercividade dos intersticiais, além daquele encontrado somente com N_2 . No entanto se verificou que misturas $(N_2 + H_2 + CH_4)$ foram eficazes em alterar a coercividade por um fator três em relação aos intersticiais produzidos na pós-descarga de plasmas de N_2 . Este resultado foi interpretado como originado pelo processo de pulverização do intersticial durante o processo de tratamento no interior do reator. Uma interpretação possível é a ação redutora do carbono sobre o oxigênio adsorvido nas superfícies

das partículas, propiciando condições otimizadas de nitretação. As tensões criadas na rede cristalina nos intersticiais levam à formação de trincas, aumento na superfície livre, o que conduz ao aumento na eficiência de nitretação e possibilidade de pulverização das partículas durante o processamento.

Embora este último efeito indique uma alternativa de endurecimento magnético do material durante o processamento, faz-se necessária a aplicação de métodos que induzam o crescimento da propriedade extrínseca em discussão. Tanto pela simplicidade quanto pelo baixo custo, adotou-se inicialmente a técnica de moagem mecânica. Utilizou-se um moinho vibratório projetado e montado no LABMAT e adotado anteriormente por Leite (PINTO, 1997^b). Esta opção de endurecimento magnético, que está alicerçada na hipótese de que a redução do tamanho das partículas, favorece o isolamento de monodomínios magnéticos (WHENDHAUSEN, 1994).

4.7.2 Endurecimento magnético de intersticiais produzidos em (N₂ + H₂)

Optou-se, inicialmente, pelo fracionamento mecânico da liga após a nitretação em mistura gasosa (N₂ + H₂), pois o intersticial gerado é menos susceptível à oxidação do que a liga-mãe. No entanto, devido à associação endurecimento e deterioração de outras propriedades magnéticas relevantes, uma situação de compromisso entre os tempos de moagem mecânica e figuras do mérito magnético no intersticial Sm₂Fe₁₇N_x foi perseguida. O elemento inovador é o teste da hipótese de que o H₂ no ambiente do reator pode predispor o intersticial à fragilização, reduzindo assim os tempos necessários de moagem, de modo a aumentar o endurecimento magnético sem comprometimento das demais figuras de mérito magnético.

Da evolução de algumas propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, em função do tempo de moagem, extraiu-se que:

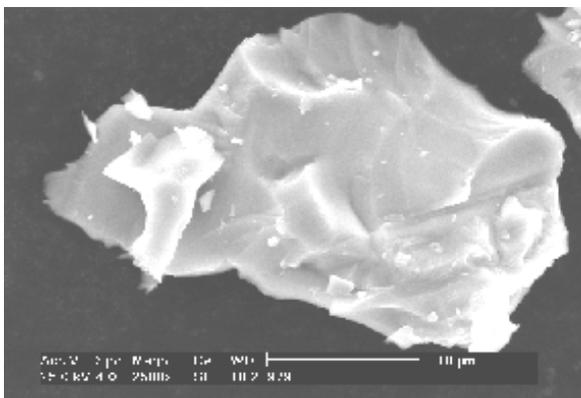
- (1) tempos de moagem tão reduzidos, como $6,0 \cdot 10^3 \text{ s}$ foram capazes de produzir aumentos de 25% na remanência, $B_r \cong 1,0 \text{ T}$; e de um fator de três na coercividade, $\mu_0 j H_c \cong 0,1 \text{ T}$. Além disso, o produto-energia máximo, $(BH)_{\text{Max}}$, passou de 18 para 45 kJ/m^3 ;
- (2) ocorreu maximização da remanência e do parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina para tempos de moagem superiores a $5,0 \cdot 10^3 \text{ s}$;
- (3) valores de coercividades de até ($0,32 \text{ MA/m} \rightarrow 0,4 \text{ T}$) foram alcançados em tempos de moagem de $28,8 \cdot 10^3 \text{ s}$ e apresentando uma tendência de crescimento monotônico.

As fotomicrografias na Figura 29 documentam o processo de fragmentação do intersticial, como função do tempo de moagem. Um fato notável explicitado na seqüência de fotomicrografias é a tendência à aglomeração dos pós finos sobre as superfícies dos grãos menos pulverizados. Esse fenômeno se deve aos campos magnéticos locais. Em especial, a diminuição do tamanho de partículas contribui para o aumento dos campos desmagnetizantes sobre os finos, potencializando assim a importância dos campos locais. Sob o ponto de vista mecânico, a aglomeração dos finos determina os limites de utilização do método mecânico de redução dos tamanhos de partículas em materiais magnéticos.

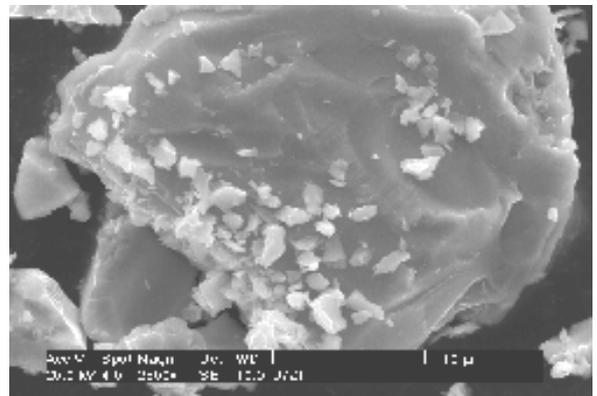
À medida que o estado de aglomeração cresce, o processo de transferência de energia, das esferas ao material no moinho vibratório, torna-se menos eficiente. Isso deriva do fato de que as camadas de finos, sobre as partículas maiores, tendem a absorver o impacto das esferas sobre os grãos. Sob o ponto de vista estritamente magnético, associou-se a

formação de finos à maior probabilidade de isolamento de monodomínios, e ao conseqüente endurecimento magnético manifestado pelo aumento da coercividade. Por outro lado, a efetividade dos campos locais das partículas maiores sobre os finos tende a isolar os grãos diminuindo o controle externo na orientação da amostra.

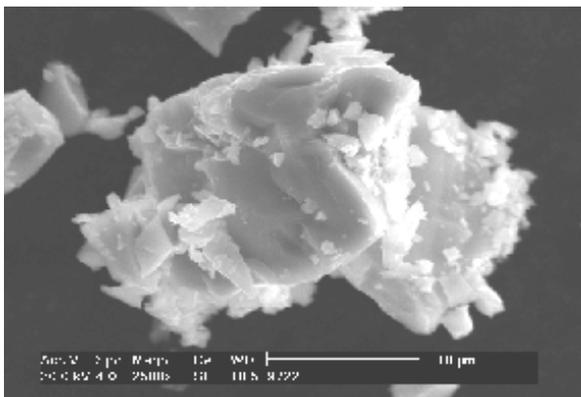
Disso resulta que, nos tempos iniciais de moagem, haja uma clara melhoria do desempenho magnético da amostra.



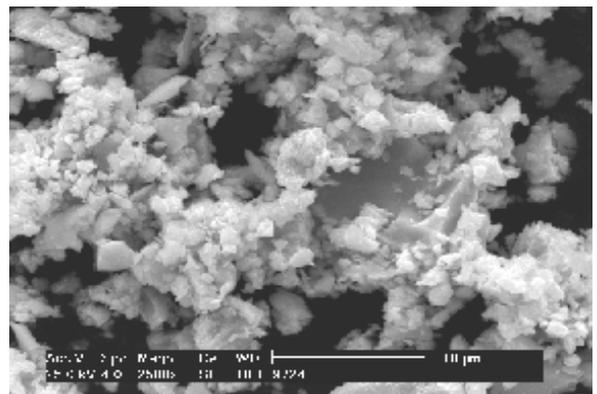
(a)



(b)



(c)



(d)

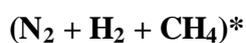
Figura 29 - Fotomicrografias do intersticial para diversos tempos de moagens: (a) 0s, (b) $3,6 \cdot 10^3$ s, (c) $7,2 \cdot 10^3$ s e (d) $28,8 \cdot 10^3$ s. Aumento 2500X. Condições de produção do intersticial: $p = 1,9$ Torr, $Flx_{N_2} = 40$ sccm, $Flx_{H_2} = 20$ sccm, $t_{N_2} = t_{H_2} = 2,4 \cdot 10^3$ s, $T = 525^\circ\text{C}$.

Segue-se a isso um intervalo de tempo de moagem em que um patamar de estabilidade é alcançado pela solução de compromisso ditada pela ‘blindagem’ que os finos aglomerantes passam a exercer sobre as partículas maiores.

O estado final de aglomeração, determinado pelos longos tempos de moagem, conduz à amorfização e decomposição da amostra pela ação de agentes oxidantes solubilizados no ambiente de moagem. Esse efeito passa a ser dominante, e, conseqüentemente, é observada uma degradação das propriedades magnéticas.

Das condições de ensaio, foi possível extrair um ponto de equilíbrio em que houve considerável aumento da coercividade (mais que um fator 10 em relação à liga-mãe), sem que tenha tido início o declínio das demais propriedades. Verificando-se os dados, foi possível eleger um tempo de moagem da ordem de $3,6 \cdot 10^3$ s como ponto de otimização do desempenho magnético do intersticial processado. Uma tal redução do tempo, se comparada com os tempos de moagem necessários para o pó processado em reatores a volume constante, parece claramente evidenciar nossa hipótese de que o hidrogênio na atmosfera do plasma no reator ($N_2 + H_2$) pode fragilizar a liga melhorando o desempenho do estágio de moagem mecânica.

4.7.3 Endurecimento magnético de intersticiais produzidos em misturas



A expectativa de endurecimento magnético, por moagem mecânica, de intersticiais produzidos em misturas $(N_2 + H_2 + CH_4)^*$ está alicerçada em três fortes argumentos:

- (1)esses são os intersticiais de melhor desempenho de figuras de mérito magnético, conseqüentemente com rede cristalina mais expandida, tensionada e susceptível à pulverização mecânica;

- (2) esses intersticiais apresentam um valor de coercividade, no mínimo, o triplo daqueles produzidos na ausência do metano;
- (3) esses intersticiais já foram submetidos a uma etapa preliminar de pulverização, durante o processamento.

Uma avaliação do efeito de pulverização, em função do tempo de moagem de intersticiais produzidos em misturas ($N_2 + H_2 + CH_4$)*, foi efetuada tomando-se como referência fotomicrografias como apresentadas na Figura 30. Um resumo destes procedimentos está apresentado na Figura 31. Observa-se que o aumento de tempo moagem conduz à redução da dispersão na distribuição de tamanho de partículas, concomitantemente com o deslocamento do pico representativo da classe mais populosa para menores valores de diâmetro médio. Tempos de moagens em torno de $7,2 \cdot 10^3$ s são suficientes para conduzir mais de 80% das partículas a diâmetro médio menor que $10 \mu m$. Há ainda que se considerar que o somatório dos efeitos de aglomeração do pó fino e caldeamento a frio do Fe- α tende a superestimar o tamanho médio de partículas.

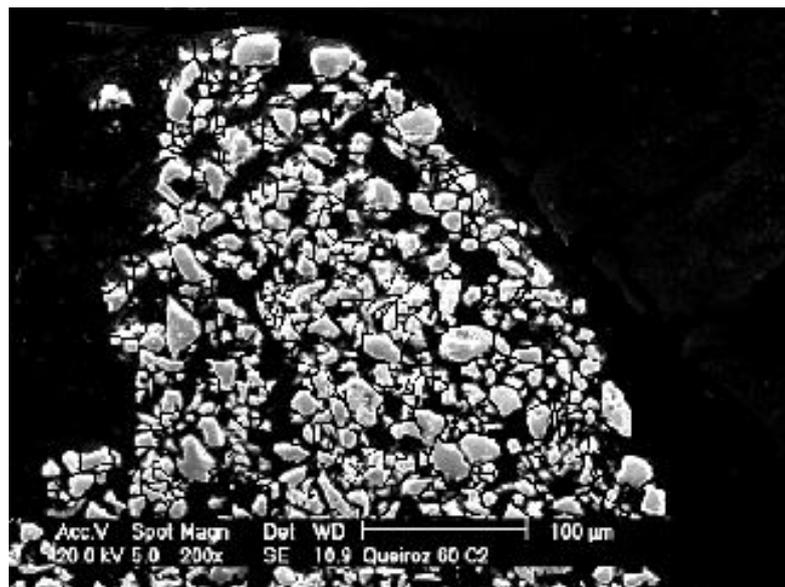


Figura 30 - Fotomicrografia do intersticial $Sm_2Fe_{17}N_x$ consolidado em matriz polimérica: moído por $3,6 \cdot 10^3$ s. $p = 1,9$ Torr, $Fl_{N_2} = 40$ sccm, $Fl_{H_2} = 20$ sccm, $Fl_{CH_4} = 10$ sccm; $t_{N_2} = t_{H_2} = 2,4 \cdot 10^3$ s, $t_{CH_4} \approx t_{N_2}/10$.

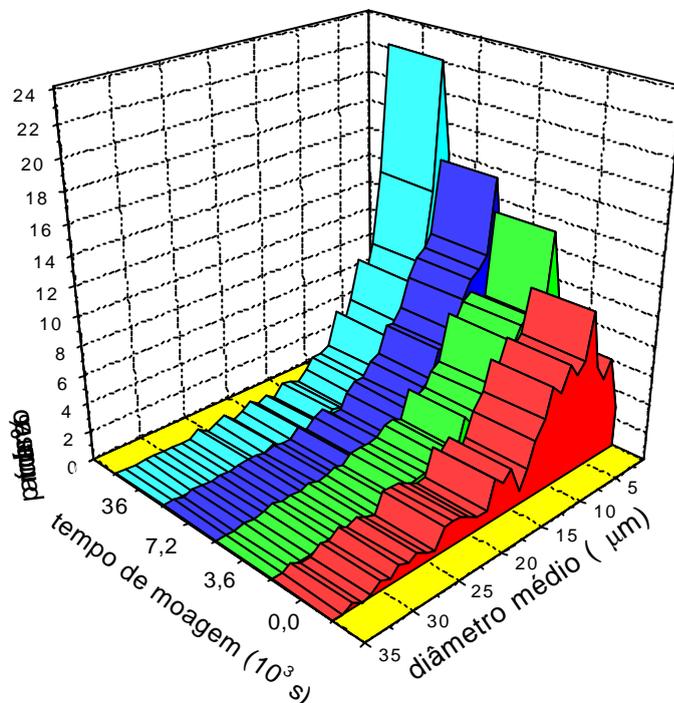


Figura 31 – Gráfico da distribuição de tamanhos de partículas em função do tempo de moagem. Condições de produção do intersticial na legenda da Figura anterior.

Nesta investigação, diferentemente da discutida na secção anterior, optou-se em estender o tempo de moagem em até $72 \cdot 10^3$ s. Com base nos gráficos das Figuras 32 e 33, observa-se, mesmo para maiores tempos de moagem, o crescimento monotônico da coercividade, praticamente idêntico àquele verificado em intersticiais produzido em misturas ($N_2 + H_2$). Após 10h ($3,6 \cdot 10^4$ s) de moagem, verifica-se uma degradação da remanência (0,85T) e de forma mais evidente no parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina de 0,8T para 0,4T. Em $40 \cdot 10^3$ s de moagem, o produto densidade de energia-máxima, $(BH)_{Max}$, atingiu o valor de 70 kJ/m^3 .

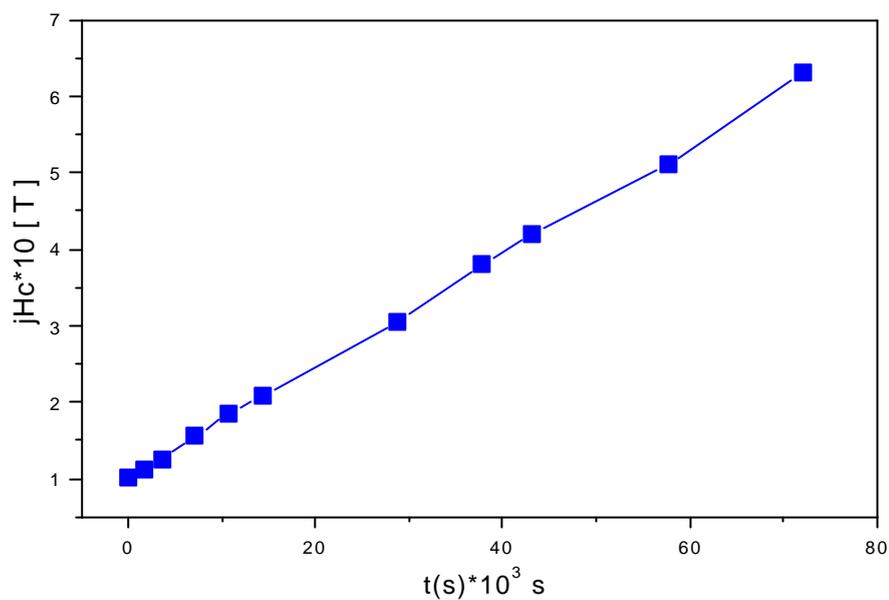


Figura 32 - Comportamento da coercividade do intersticial em função do tempo de moagem.

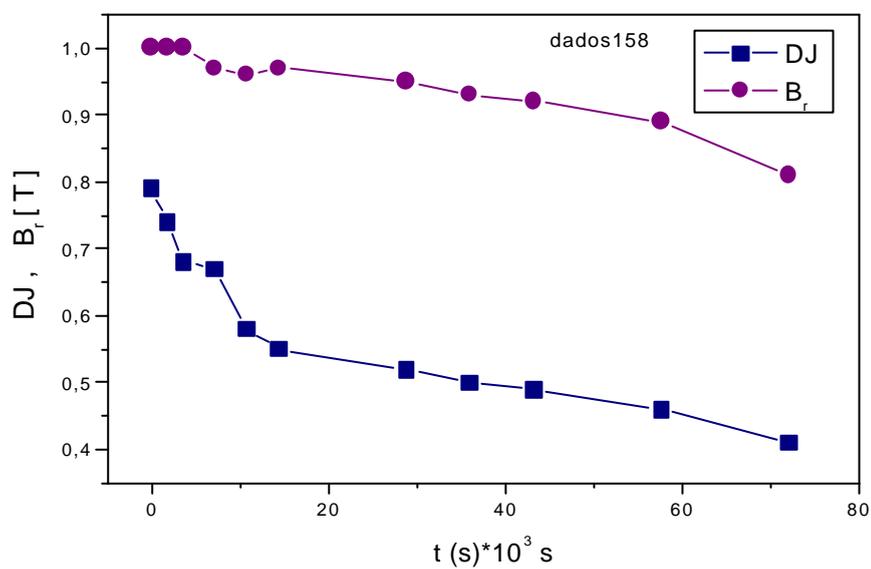


Figura 33 – Efeito do tempo de moagem no intersticial sobre a remanência (B_r) e no parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina.

Com base nos difratogramas apresentados na Figura 34, verifica-se que há redução dos ângulos de espalhamento, difratogramas (b), (c) e (d) em relação a (a), evidenciando o

aumento dos parâmetros de célula. Isto indica que a efetividade na formação do intersticial foi alcançada durante o processo de nitretação. Observa-se, também, evidências do processo de degradação, induzido pela moagem do intersticial. Nota-se também que, em maiores tempos de moagem ocorreu um sensível aumento, tanto na intensidade do pico correspondente ao Fe- α como da área da curva sobre o eixo horizontal. Com o aumento do tempo de moagem de um fator 10, difratogramas (c) e (d) da Figura 34, percebe-se um leve coalescimento de picos característicos da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, denunciando que, possivelmente, um processo de amorfização já está em curso para longos tempos de moagem.

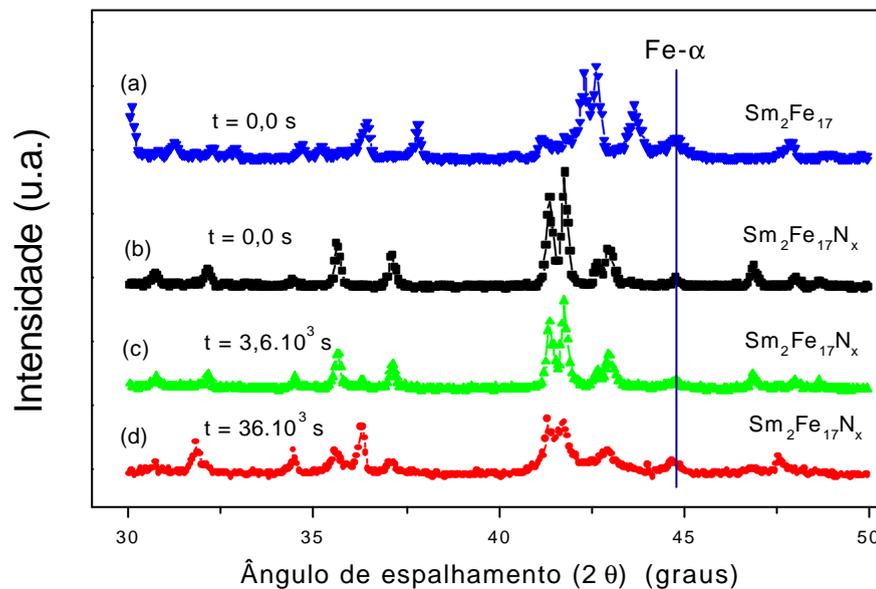


Figura 34 – Gráfico da evolução dos difratogramas de intersticiais, para diversos tempos de moagens.

4.7.4 Efeito do tamanho de partícula e mistura gasosa nas propriedades magnéticas dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

Devido à baixa difusividade do N_2 no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (UCHIDA, 1993; KANEKO, 1992), procura-se maximizar, para uma dada massa da liga, a razão área da superfície/volume, objetivando alcançar a maximização das figuras de mérito magnético em menores tempos de

processamento. Tendo mostrado, na secção 4.6, que a otimização das figuras de mérito magnético do intersticial produzido em partículas com tamanhos menores que $38\mu\text{m}$ ocorreu com misturas de $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4^*)$, parece-nos oportuna a investigação da dependência das propriedades magnéticas de intersticiais, em outras faixas de TP, tratados em diferentes misturas gasosas. Com este intuito, após a etapa de peneiramento, obteve-se os seguintes intervalos de tamanho de partículas (diâmetro médio, em micrômetro): (1) $\text{TP} > 180$, (2) $106 < \text{TP} < 180$, (3) $90 < \text{TP} < 106$, (4) $75 < \text{TP} < 90$, (5) $63 < \text{TP} < 75$, (6) $63 < \text{TP} < 38$ e (7) $\text{TP} < 38$. Para as medidas aqui apresentadas, escolhemos três figuras de mérito representativas para nossos atuais propósitos: a polarização na direção fácil (J_f), a polarização na direção difícil (J_d) e a coercividade ($\mu_0 jH_c$). Os comportamentos das duas primeiras figuras de mérito em função das diversas granulometrias usadas nos diversos tipos de mistura gasosa experimentados, estão representados nas Figuras 35 e 36. Os subscritos indicativos nas curvas têm o seguinte significado: *nn*, amostra não nitretada e isotrópica; N_2 , ambiente gasoso com nitrogênio puro; $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$, mistura gasosa com nitrogênio e hidrogênio; $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$, mistura gasosa com nitrogênio, hidrogênio e metano.

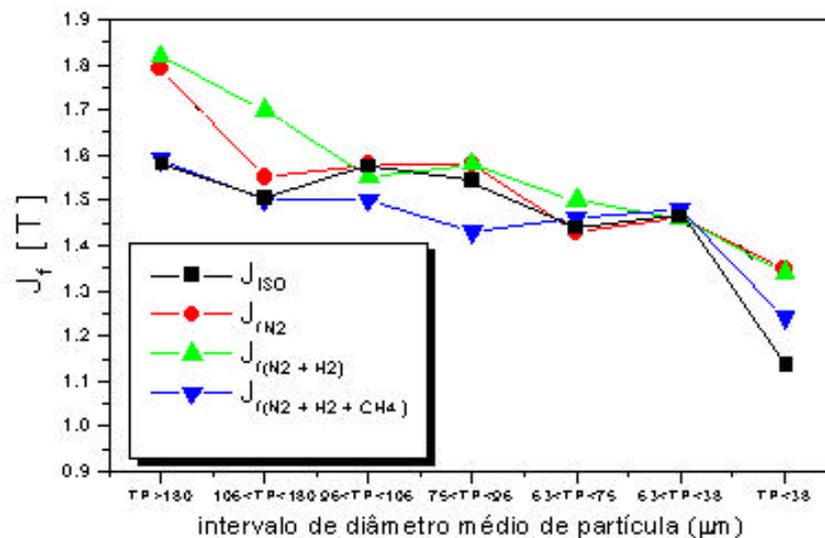


Figura 35 - Gráfico da evolução da polarização na direção fácil (J_f) em função do intervalo de diâmetro médio de partícula e de mistura gasosa. $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$; $F_{(\text{N}_2 + \text{H}_2)} = 60\text{sccm}$; $F_{(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)} = 80\text{sccm}$; $t_{\text{N}_2} = t_{\text{H}_2} = 2,4 \cdot 10^3 \text{s}$; $t_{\text{CH}_4} = 3 \cdot 10^2 \text{s}$; $T = 525^\circ\text{C}$, $p = 2,0\text{Torr}$ ($0,27\text{kPa}$). $J_{f_{\text{ISO}}}$ representa a polarização de saturação de amostras, isotrópicas, de Sm_2F_{17} .

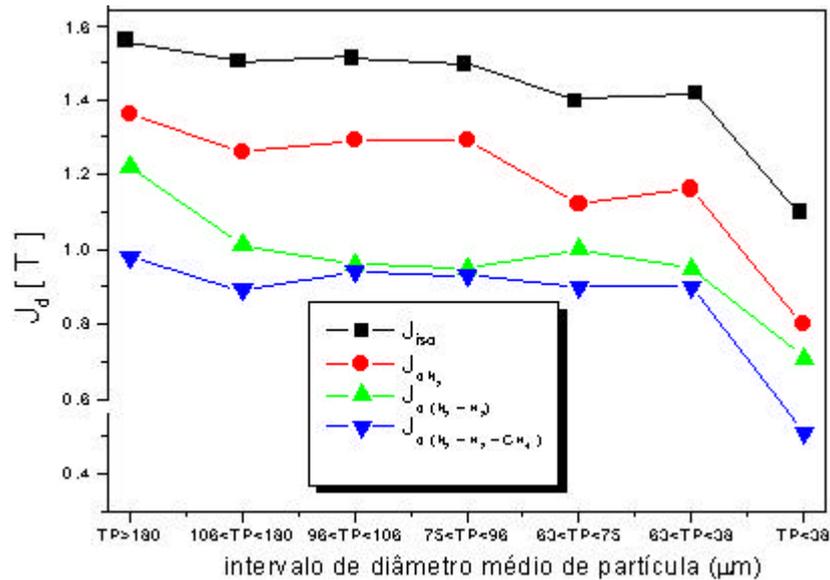


Figura 36 – Gráfico do desempenho da polarização na direção difícil (J_d) em função do intervalo de diâmetro médio de partícula e de mistura gasosa. Demais detalhes de processamento mencionado na legenda da figura anterior.

J_{fiso} representa a polarização de saturação de amostras, isotrópicas, de Sm_2Fe_{17} .

Da análise destes gráficos extrai-se a seguinte síntese:

- (1) As polarizações nas direções fácil (J_f) e difícil (J_d), quando apresentadas em função da granulometria decrescente, apresentam redução de seus valores, independentemente das misturas usadas no processamento. Este fato vem reforçar o argumento de segregação de Fe- α entre as partículas de maior granulometria. Ainda nesta linha de argumento mostra-se, através da fotomicrografia (Figura 37) que o Fe- α , aparecendo como regiões cinza escuro, está realmente confinado às partículas maiores. A fotomicrografia abaixo foi obtida de pó de Sm_2Fe_{17} consolidado em matriz polimérica (baquelite) indicada pela tonalidade mais escura.

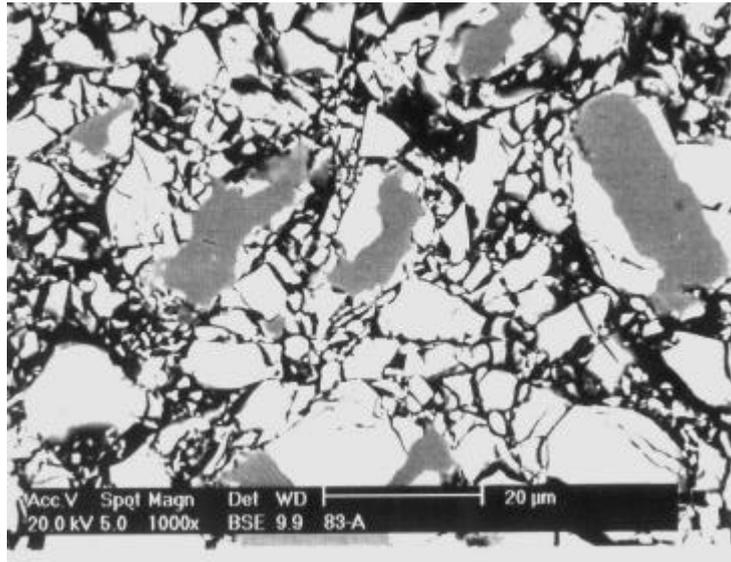


Figura 37 - Fotomicrografia do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ consolidado em matriz polimérica (baquelite).

Uma outra evidência nesta linha de argumentação pode ser encontrada no exame dos difratogramas seqüenciais apresentados na Figura 38. Observa-se claramente que o pico referente ao $\text{Fe-}\alpha$ ($\theta = 44,8^\circ$) cresce em intensidade e área sob o gráfico à medida que o tamanho de partículas aumenta. Um possível motivo para a segregação do ferro, nas partículas de maior granulometria, pode estar no caldeamento a frio do ferro derivado dos processos de moagem.

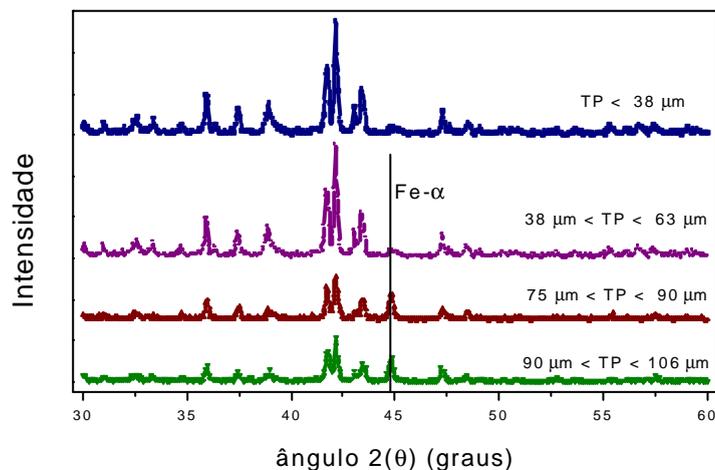


Figura 38 – Gráfico da evolução de difratogramas da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em função da distribuição de tamanhos de partículas.

(2) Embora as duas polarizações, J_f e J_d , sejam funções decrescentes, observa-se que

J_d tem maior sensibilidade ao processamento, tanto maior o número de participantes nas misturas utilizada. Aqui há que se lembrar Shen (SHEN,1996) que determinou que um indicativo do grau de nitreção alcançado num processamento é a redução de J_d . Assim, entende-se que uma leitura coerente do observado no gráfico da Figura 35 indica que a mistura de melhor desempenho na produção de intersticiais, independentemente da granulometria usada, é certamente $(N_2 + H_2 + CH_4)^*$.

(3) Finalmente, na Figura 39, é possível examinar, devido à sensibilidade da coercividade ao tamanho de partículas, a excelência alcançada com a mistura

$(N_2 + H_2 + CH_4)^*$, quando comparada a outras misturas. Nota-se que, independentemente da granulometria da amostra, os valores alcançados pela coercividade nos processamentos, usando $(N_2 + H_2 + CH_4)^*$, apresentam sempre os melhores resultados. Um destaque especial deve ser dado ao ganho na coecividade no último estágio de seleção, $TP < 38\mu m$. Não há como não notar que o efeito combinado do hidrogênio/carbono, e possivelmente dos demais radicais derivados do metano, já que a fenomenologia dos eventos em curso é pouco conhecida, parece decisivo na otimização do endurecimento magnético dos intersticiais produzidos.

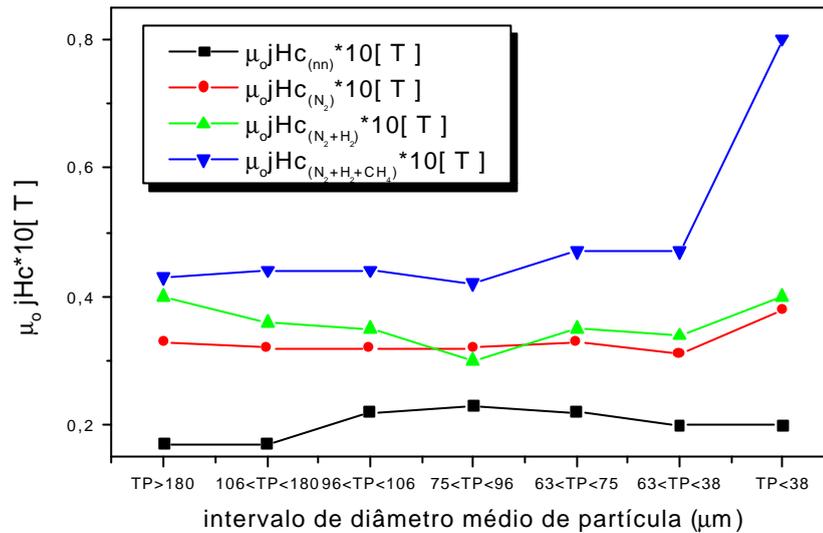


Figura 39 – Gráfico do comportamento da coercividade, $\mu_0 jHc$, em função do intervalo de diâmetro médio de partícula e do tipo de mistura gasosa.

Das incursões sobre o estudo derivado das misturas gasosas e granulometria, obteve-se um resultado considerado de grande relevância operacional. Antes de se concluir esta etapa do trabalho, sistematizou-se um procedimento, em relação ao aproveitamento de amostras extraídas do lingote. Esta consistia em, após o processo HD e leve moagem mecânica inicial, o pó era peneirado e dividido em dois lotes de partículas, maiores e menores que 38mm. Nestas condições, o aproveitamento em massa do lingote, escassamente alcançava 30%, já que o pó com TP > 38 mm, por ter desempenho comprometido pela presença de Fe-a, era sistematicamente descartado. Dos resultados

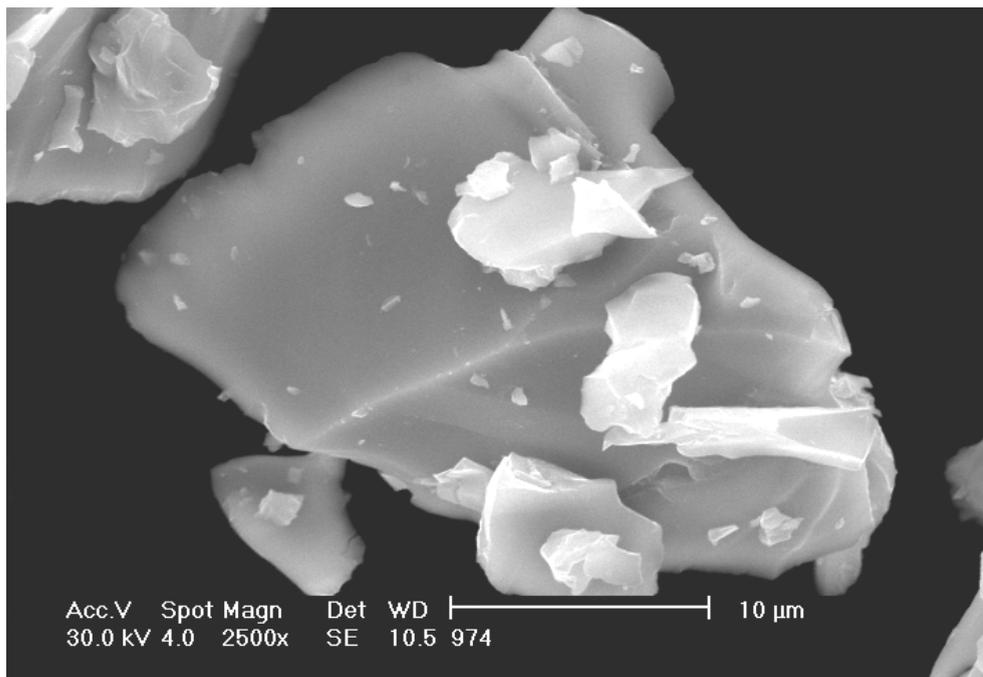
anteriores, retirou-se a convicção de que uma remoagem, acompanhada de novas etapas de peneiramento, propiciaria uma melhoria significativa no aproveitamento da liga-mãe. Efetivamente no momento atual, a taxa de aproveitamento em massa fica em torno de 90%.

4.8 Resultados Complementares Obtidos com Auxílio de Técnicas de Análise

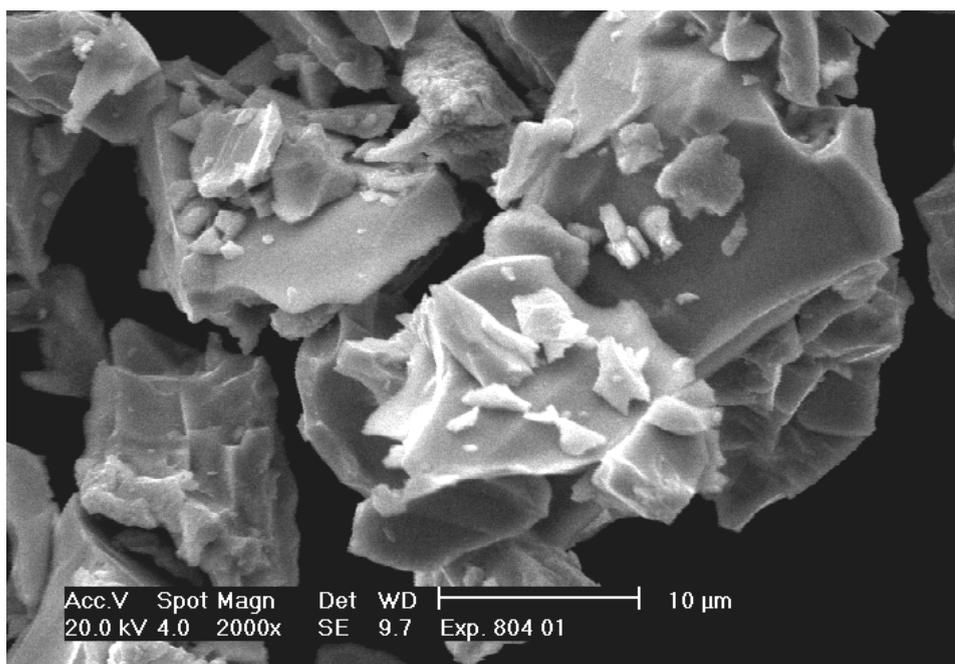
4.8.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma significativa contribuição do uso da microscopia eletrônica de varredura foi no sentido de esclarecer, com base no tamanho de partículas, o aumento na coercividade de intersticiais produzidos em misturas gasosas contendo CH_4 . As fotomicrografias (Figura 40) apresentam a texturas das partículas, originadas das seguintes condições experimentais citadas na legenda da figura posterior.

Claramente observa-se nas fotomicrografias referentes às partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, processadas em misturas contendo CH_4 , o aumento dos finos, que, devido às fortes interações magnéticas, aparecem presos às partículas maiores. Destas fotos, obtém-se evidência direta de que o processamento em misturas contendo CH_4 promove redução de tamanho de partícula, conforme se inferia indiretamente pelas medidas no VSM, apontando para o ganho em coercividade nos tratamentos com misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$).* Ainda nas fotomicrografias apresentadas na Figura 40, observa-se a formação de aglomerados. Este efeito inviabiliza a utilização dos recursos de seleção granulométrica para que um perfil de distribuição de tamanho de partículas finas possa ser realizado.



(a) (2500 X)



(b) (2000 X)

Figura 40 – Fotomicrografias do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ tratado nas seguintes condições: (a) $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$, (b) $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$. Demais condições de ensaio, conforme legenda da Figura 28.

Na fotomicrografia apresentada na Figura 41, salienta-se o processo de formação de trincas em intersticiais tratados com misturas gasosas contendo CH_4 .

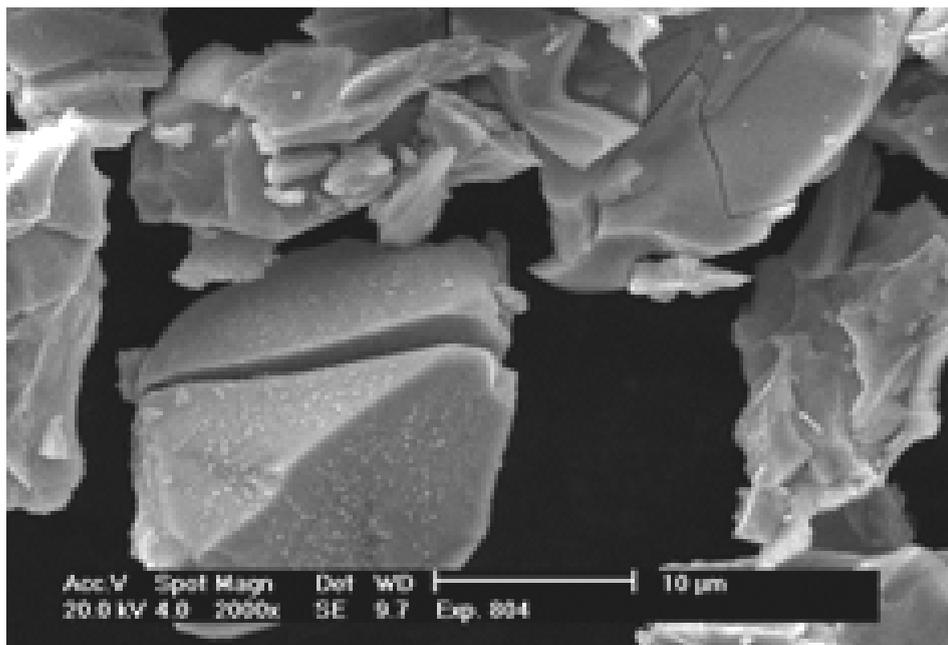


Figura 41 – Fotomicrografia de partículas de Sm₂Fe₁₇N_x tratadas em misturas (N₂ + CH₄).

4.8.2 Análise elemental – CHN

Uma avaliação preliminar da composição dos intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x foi efetuada reiteradas vezes pela técnica de ganho de massa. Apesar de sua simplicidade, essa técnica não permite a decomposição das parcelas, no ganho de massa, devido às possíveis presenças nos intersticiais de átomos de hidrogênio, nitrogênio e carbono, sendo que este último também pode se configurar na forma livre sobre as superfícies das partículas. Análise elemental (CHN) foi realizada em intersticiais produzidos em várias ambientes gasosos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 10. Observa-se a não-detecção do hidrogênio nas várias modalidades de ensaios, possivelmente devido à sua menor quantidade relativa. Verifica-se que a presença de CH₄ na mistura, ainda que por um pequeno intervalo de tempo (3), é determinante para o aparecimento de carbono na análise, e que o aumento no tempo de alimentação do CH₄ na mistura (4) é seguido de aumento de 141% de carbono na análise.

Tabela 10 – Resultados de análise elemental realizadas em intersticiais produzidos com:
 $p = 1,9\text{Torr}$, $T = 525^{\circ}\text{C}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{sccm}$, $F_{\text{H}_2} = 20\text{sccm}$, $F_{\text{CH}_4} = 8\text{sccm}$;
 $t_{\text{N}_2} = t_{\text{H}_2} = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$, exceto em (5) $t_{\text{CH}_4} = 0,3 \cdot 10^3\text{s}$; e em (3) $F_{\text{CH}_4} = 20\text{sccm}$,
e $t_{\text{CH}_4} = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$.

Ensaio	Mistura gasosa	% Nitrogênio	% Carbono	% Hidrogênio
1	N_2	2,81	0,0	0,0
2	$(\text{N}_2 + \text{H}_2)$	2,79	0,0	0,0
3	$(\text{N}_2 + \text{CH}_4)$	3,95	3,32	0,0
4	$(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$	2,85	2,32	0,0
5	$(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)^*$	2,45	0,96	0,0

FONTE: do Autor.

Para intersticiais produzidos em misturas gasosas ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$), verifica-se ainda aumento de carbono e, surpreendentemente, de nitrogênio. O primeiro efeito pode ser creditado à redução do efeito de descarbonetação por parte do hidrogênio, enquanto que o segundo pode ser creditado à adsorção de nitrogênio na superfície das partículas, cuja difusão é impedida pelo carbono depositado.

4.8.3 Domínios magnéticos – efeito Kerr

A observação óptica de domínios magnéticos, pelo efeito Kerr, configura-se tanto como uma técnica complementar para caracterização do intersticial quanto num instrumento auxiliar para ajudar na otimização do processamento. As fotografias apresentadas nas Figuras 43 e 44 sintetizam os resultados gerados de observações efetuadas sobre superfícies planas de fragmentos dos lingotes obtidas através das etapas de corte, lixamento e polimento.

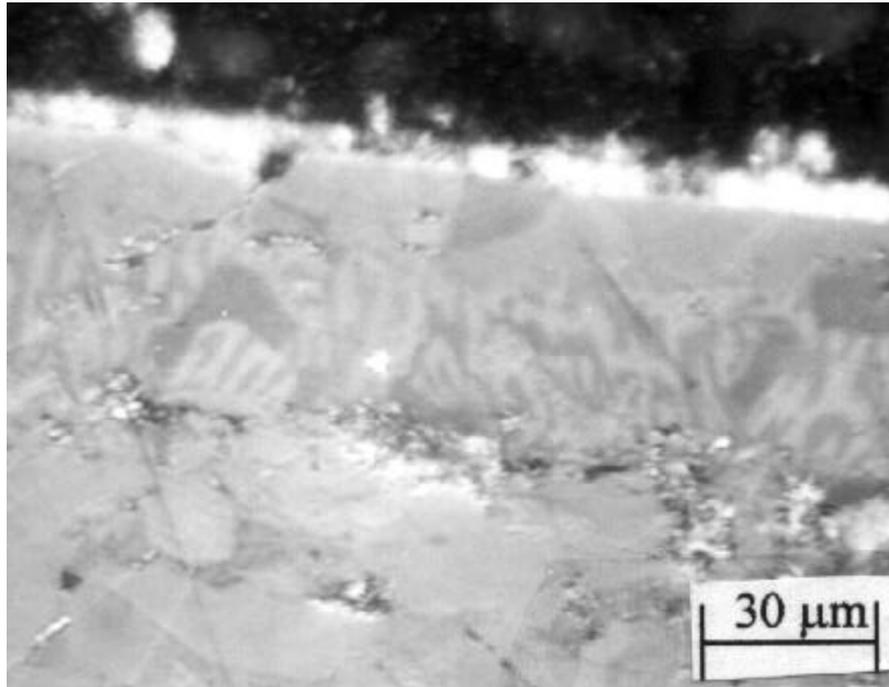


Figura 42 – Fotografia de lingote tratado na pós-descarga de plasmas de N_2 . $p = 1,9\text{Torr}$, $T = 525^\circ\text{C}$, $F_{N_2} = 40\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$.

A incidência do fluxo gasoso foi dirigida perpendicularmente sobre a face superior da amostra. A presença inequívoca de domínios magnéticos possibilita efetuar uma estimativa da espessura da camada *nitretada*, ou seja, de formação de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Camadas de espessura em torno de $60\mu\text{m}$ (Figura 42) e $100\mu\text{m}$ (Figura 43) foram formadas, respectivamente, na pós-descarga de plasmas de N_2 e $(N_2 + H_2)$. O aumento na camada *nitretada* é creditado à ação redutora do hidrogênio sobre oxigênio adsorvido nas paredes internas do reator, que redundando na formação mais eficiente dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Mukai (1991), de forma análoga, identificou uma camada de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em torno de $10\mu\text{m}$, para tempos de tratamento de $4,5 \cdot 10^4\text{s}$ (12,5h) pelo método convencional. Zawadski (ZAWADSKI, 1994) utilizou o efeito Kerr para obter o perfil de difusão em intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ gerados pelo método convencional em partículas de $60\mu\text{m}$, tratadas até por 200h ($7,2 \cdot 10^5\text{s}$). A comparação entre o resultado aqui apresentado com aqueles mencionados na literatura expressa a eficiência da pós-descarga de plasmas, que, mesmo com a redução de

tempos de processamento por um fator 20, alcançou-se uma *camada nitretada*, no mínimo seis vezes maior daquela medida por Mukae (MUKAE, 1992).

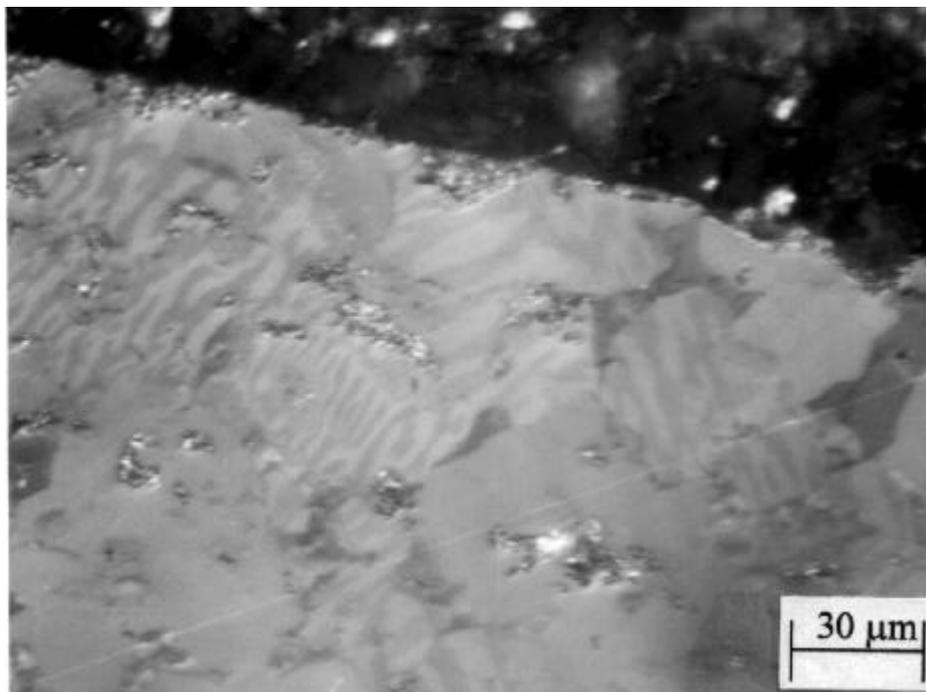


Figura 43 – Fotografia de lingote tratado na pós-descarga de plasmas de ($N_2 + H_2$).
 $p = 1,9\text{Torr}$, $T = 525^\circ\text{C}$, $F_{N_2} = 40\text{sccm}$, $F_{H_2} = 20\text{sccm}$, $t = 2,4 \cdot 10^3\text{s}$.

5 CONCLUSÃO

As modificações efetuadas na geometria do reator possibilitaram o descarte da etapa de homogeneização mecânica, durante a formação do intersticial, acarretando uma redução no tempo de processamento de um fator de quatro. Acredita-se que a homogeneização mecânica possa contribuir efetivamente na otimização das figuras de mérito magnético do intersticial; no entanto, quando condicionada à abertura do sistema, conduz à possibilidade de contaminação das partículas e superfície interna do reator com oxigênio e vapor de água, tendo assim um efeito negativo na formação dos intersticiais.

A estabilização das figuras de mérito magnético, de intersticiais produzidos na pós-descarga de plasma de N_2 , foi alcançada em tempos de processamento em torno de $5,0 \cdot 10^3$ s e $T = 500^\circ\text{C}$. Esses intersticiais apresentaram propriedades magnéticas superiores aos produzidos com o gás a volume constante, em 5,0h ($1,8 \cdot 10^4$ s).

A presença de H_2 em misturas ($N_2 + H_2$) propiciou uma melhoria nas figuras de mérito magnético do intersticial, mais precisamente no parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina. Com esta mistura obteve-se redução de tempo de processamento de um fator quatro (de $4,8 \cdot 10^3$ s para $1,2 \cdot 10^3$ s) e uma redução de um fator cinco no fluxo de nitrogênio (de 100sccm para 20sccm). Esses efeitos notáveis foram creditados à ação redutora do hidrogênio e de outras espécies ativas presentes na pós-descarga sobre o oxigênio adsorvido nas superfícies das partículas e na parede interna do reator. No entanto nenhuma modificação adicional foi observada nos intersticiais $Sm_2Fe_{17}N_x$, na propriedade associada à dureza magnética, a coercividade.

Intersticiais produzidos na pós-descarga de plasmas ($N_2 + CH_4$) caracterizaram-se por apresentar coercividade crescida por um fator de até quatro, em relação àqueles produzidos na pós-descarga de N_2 ou de ($N_2 + H_2$). O ganho na coercividade foi creditado à possibilidade de

pulverização do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ durante a etapa de produção do intersticial no processamento. Esse efeito tanto foi registrado por micrografias quanto evidenciado por medidas de coercividade no VSM.

Todavia, concomitantemente ao ganho na coercividade, observou-se o comprometimento das demais figuras de mérito magnético usadas como controle no processamento. Verificou-se que, ainda quando no uso de baixos percentuais de metano na mistura com nitrogênio, há formação de depósito de carbono no interior do reator. Uma interpretação plausível para o observado é que o carbono em excesso, ao se fixar, cobrindo as superfícies livres no interior do reator, comprometia os resultados por impedir o contato do nitrogênio com o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Duas evidências favorecem essa conclusão:

- (1) os ganhos de massa observados na amostra;
- (2) o índice especialmente alto de carbono no material processado, determinado pelo teste de CHN.

Tentando contornar a dificuldade do depósito de carbono, reduziu-se o uso de metano a uma fração de tempo no início do processamento, tipicamente ao redor de $0,3 \cdot 10^3$ s, e passou-se a usar o hidrogênio, um agente reconhecidamente descarbonetante na atmosfera de plasma, em misturas alcançando $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)^*$. Ajustados no processamento – o tempo de ensaio –, a temperatura, a composição da mistura gasosa, o tempo de alimentação do metano, no início da descarga; foi possível alcançar os melhores ganhos em todas as figuras de mérito magnético simultaneamente.

Uma interpretação da fenomenologia para o desempenho diferenciado da mistura $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)^*$, com o uso do metano restrito ao início do processamento, foi dado como sendo:

- (1) a ação redutora do metano, e possivelmente seus radicais, sobre o oxigênio adsorvido sobre as superfícies livres no interior do reator é decisiva, mas limitada apenas aos momentos iniciais do processamento;
- (2) o hidrogênio presente na mistura contribui para a remoção do carbono livre eventual, além de ser, por alcançar a superfície da amostra livre de oxigênio, mais eficiente para promover o fracionamento da amostra;
- (3) o nitrogênio, por encontrar o pó mais finamente dividido, e também livre de oxigênio, atua de modo mais eficiente na formação dos intersticiais.

Embora os resultados acima tenham sido maximizados para partículas com diâmetro médio inicial inferior a $38\mu\text{m}$, observa-se que, para maiores granulometrias, até o limite experimental de $180\mu\text{m}$, é a mistura contendo metano, restrito aos momentos iniciais do processo, que apresenta os melhores resultados nas figuras de mérito magnético dos intersticiais.

Os resultados mais expressivos para endurecimento magnético e produto de energia, com a consagrada técnica de moagem mecânica pós-processamento, aqui com uso de um moinho vibrante, especialmente desenvolvido para esta finalidade, foram: para a mistura ($\text{N}_2 + \text{H}_2$), coercividade $0,40\text{T}$ e produto de energia 45 kJ/m^3 , com tempo de moagem de $30 \cdot 10^3\text{s}$; e para a mistura ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$)*, coercividade de $0,60\text{T}$ e produto de energia de 60 kJ/m^3 , com tempo de moagem de $60 \cdot 10^3\text{s}$. Cabe ressaltar que o material particulado foi consolidado em matriz polimérica.

Considera-se ainda relevante citar os resultados que determinaram um melhor aproveitamento do material fracionado do lingote convencional, da ordem de 90% atual, contra cerca de 30% anteriormente, pelo esclarecimento da segregação do Fe- α , possivelmente derivada do processo de caldeamento a frio do ferro. Desta forma, existe

um forte indicativo de que as etapas de moagem e peneiramento possam contribuir efetivamente em um melhor aproveitamento do material.

Entre as sugestões de continuidade de trabalho, que possam redundar tanto em melhorias nas figuras de mérito magnético quanto na redução de tempos de processamento, podemos listar:

- (1) fragilização e posterior pulverização da liga no interior do reator através da absorção-dessorção cíclica de hidrogênio pela amostra no intervalo de 20°C a 500°C, em pressões inferiores e próximas da atmosférica. A subsequente etapa de modificação intersticial com diferentes misturas gasosas poderia ser precedida da aplicação do método HDDR;
- (2) determinação do tamanho de partícula mínimo em que não tenha se configurado o processo de degradação da liga;
- (3) produção de intersticiais em misturas gasosas contendo argônio, ensejando a possibilidade de exclusão do forno no interior do reator;
- (4) estudo do efeito da posição do porta-amostra em relação à pós-descarga sobre a espessura da camada nitretada, na liga em forma de *bulk*; ou sobre as figuras de mérito magnético, na liga em forma de pó;
- (5) investigação do efeito da homogeneização mecânica da amostra sem a abertura do sistema, durante o processamento, na formação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$;
- (6) produção de intersticiais no lingote de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$;
- (7) produção de ímãs com base em $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

6 REFERÊNCIAS

ALEFELD, G.; VÖLKL, J. **Hydrogen in Metals I**. Basic Properties, Berlin: Springer-Verlag, 1978.

ALTOUNIAN, Z., et al.. **Structure and magnetic properties of rare-earth iron nitrides, carbides and carbonitrides**. J. Appl. Phys. v. 73, n. 10, 15 may 1993.

AKUTSU, K., NAKAMURA, M.. **Practice and experience with plasma carburizing furnace, Ion Nitriding and Ion Carburizing**. Proceedings of ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Carburizing, Cincinnati, Ohio, USA, set.1989.

ARAÚJO, R.C., ALVES, C.S., GAMA, S. **Effects of Sn deposition and plasma sintering on the magnetic properties of Sm₂Fe₁₇ nitride compound**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 226, 2001.

ATKINS, P. W. **Princípios de química**; questionando a vida moderna e o meio ambiente, Porto Alegre: Bookman, 2001.

CAPITELLI, M., Gorse, C., Ricard, A. **Relaxation of the vibrational distribution function in N₂ time varying discharges**. Physique LETTRES, n. 42, p. L-185-188.

CALLISTER, W. Jr. **Materials Science and Engineering – An Introduction**, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc, USA, 1994.

CHAPMANN, B.N. **Glow Discharges Processes, Sputtering and Plasma Etching**. Canada: John Wiley & Sons, 1980.

CHEN, Z., HADJIPANAYIS, G.C. **Studies on the formation, structure and magnetic properties of Cr substituted Sm₂(Fe,Cr)₁₇C_x**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.171, 1997, p.261-266.

CHIKAZUMI, S. **Physics of Magnetism**, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1978.

CHRISTODOULOU, C.N., KOMADA, N. **Anisotropic atomic diffusion mechanism of N, C and H into Sm₂Fe₁₇**. Journal of Alloys and Compounds, n. 222, 1995, p.27-32.

CHRISTODOULOU^a, C.N., TAKESHITA, T. **Hydrogenation and nitrogenation of SmFe₂**, **Journal of Alloys and Compounds**. n.194, 1993. p.31-40.

CHRISTODOULOU^b, C.N., TAKESHITA, T. **Nitrogenation of Sm₂Fe₁₇: mechanism, phases and stability**, **Journal of Alloys and Compounds**. n. 202, 1993, p.173-182.

CHRISTODOULOU^c, C.N., TAKESHITA, T. **Preparation, structural and magnetic properties and stability of interstitial Sm₂Fe₁₇-carbonitrohydrides**. **Journal of Alloys and Compound**, n.198, 1993, p.1-24.

CHRISTODOULOU^d, C.N., TAKESHITA, T. **Sm₂Fe₁₇-nitride-based permanent magnets produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) process**. **Journal of Alloys and Compounds**, n.196, 1993, p.155-159.

CHRISTODOULOU^e, C.N., TAKESHITA, T. **Hydrogenation of Sm₂Fe₁₇**, **Journal of Alloys and Compounds**. n.194, 1993, p.113-117.

CHRISTODOULOU, C.N., KOMADA, N., **Atomic diffusion mechanism and diffusivity of nitrogen into Sm₂Fe₁₇**, **J. Appl. Phys.** n.76,v.10, 1994, p.6041-6043.

COEY, J.M.D., Ed. **Rare-Earth Iron Permanent Magnets**. New York: Oxford Science Publications, 1996.

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

COEY, J.M.D., LAWLER, J.F., SUN, H. **Nitrogenation of R₂Fe₁₇ compounds: R = rare earth**. **J. Appl. Phys.**, n. 69, 1991.

CULLITY, B.D. **Introduction to Magnetic Materials**. Addison-Wesley, Massachusetts: Reading, 1972.

DEMPSEY, N.M., WENDHAUSEN, P.A.P., GEBEL, B. et al.. **Improvement of the magnetic Properties of HDDR Sm₂Fe₁₇N₃**. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n.157/158, 1996.

ECKERT, D., et al. **Magnetization processes in bonded Sm₂Fe₁₇N₃ permanent magnets**. 13th Int. Birmingham-UK: Workshop on RE Magnets & their Applications, 1994.

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

FUKUNO, A., et al. **Characterization of nitrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$** . IEEE Transactions on Magnets, v. 28, n. 5, 1992.

GEBEL, B., KUBIS, M., Müller, K-H. **Permanent magnets prepared from $\text{Sm}_{10.5}\text{Fe}_{88.5}\text{Zr}_{1.0}\text{N}_y$ without homogenization**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.174, 1997, p. L1-L4.

IRIYAMA, T., KATSUMATA T., MITSUI R., **Development of high-energy product magnets**. IUMRS-ICAM, JAPAN, 1993.

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

ITOH, M., Machida, K., Nakajima, K.H.. **Nitrogen storage properties based on nitrogenation an hydrogenation of rare earth-iron intermetallic compounds R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Sm}$)**. Journal of Alloys and Compounds, n. 288, 1999.

JAKUBOWICKS, J. JURCZYK, M.. **Synthesis of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -carbonitrides by mechanical grinding $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with pirazine**. Journal of Alloys and Compound, n. 266, 1998.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Chapman & Hall, 1991.

KANEKO, H., KURIN, T., UCHIDA, H.. **Diffusion Mechanism of Nitrogen in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$** , 7th. Canberra: Symposim on Magnetic Anisotropy & Coercivity on RE-TM Alloys, 1992.

KOBAYASHI, K., IRIYAMA, T., YAMAGUCHI, T., **Magnetic properties of the single magnetic domain particles of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ compounds**. Journal of Alloys and Compounds, n.193, 1993.

KOBAYASHI, K., *Some Aspects of the present status of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitrides*, 13th Int. Birmingham-UK: Workshop on RE Magnets & their Applications, 1994.

KWON, H.W., Harris, I.R., **Study on the effect of the previous hydrogenation of the nitride formation of a $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (4 at. % Nb) alloy**. J. Appl. Phys., n. 76, v. 10, 1994.

LEITE^a, J. P., WENDHAUSEN, Paulo A P. **Magnetic Properties of Sm₂Fe₁₇N_x Powders as a Function of the Nitriding Temperature.** São Paulo: First International Latin- American Conference on Powder Technology, 1997.

LEITE^b, J.P., WENDHAUSEN, P.A.P., TAYLOR, T.R. **Desenvolvimento de um Procedimento de Aferição para Avaliação de Desbalanceamento da Liga Sm₂Fe₁₇, pela Quantificação de Ferro-a.** Anais de 49^a Reunião Anual da SBPC, 1997, 91 p.

LEITE, J. P., **Estudo da viabilidade do uso de fluxo e plasma de N₂ na nitretação da liga Sm₂Fe₁₇.** Tese de Doutorado, UFSC, 1999.

LI, Z.W., MORRISH, A.H. **Studies of spectra for gas-phase prepared Sm₂Fe_{17-x}Si_xC_y.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.163, 1996.

MACHIDA, K., YAMAMOTO, E., ADACHI G. **Plasma nitriding of Sm₂Fe₁₇.** Journal of Alloys and Compounds, n.193, 1993.

MALISKA, A.M. **Apostila Microscopia eletrônica de Varredura.** Notas de aula, UFSC, 2000. 2001,

MALVOS, H., MICHEL, H., RICARD, A. **Correlations between active species density and iron nitride layer growth in Ar-N₂-H₂ microwave post-discharges.** Rapid Communication.

MUKAI, T., and FUJIMOTO, T. **Kerr microscopy observation of nitrogenated Sm₂Fe₁₇ intermetallic compounds.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.103, 1992, p.165-173.

MÚLLER, K.H., et al. **Sm₂Fe₁₇ interstitial magnets.** J. Appl. Phys., n. 79, v. 8, 1996, p.5045-5050.

MÚLLER, K.H., et al. **Future prospects of rare-earth transition-metal nitride permanent magnets.** ISATA, Aachen-Germany, 1993.

MÚLLER, K.H., et al. **The magnetization processes in zinc-bonded Sm₂Fe₁₇N_x.** 12th Inter. Workshop on RE Magnets and their Applications, Canberra, 1992.

PAOLUZI, A., PARETI, . **Magnetocrystalline anisotropy of Fe and Sm sublattices in Sm₂Fe₁₇: effects of Ti substitution for Fe.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.189, 1998.

PINTASSILGO, C.D., LOUREIRO, J., CERNOGORA, G. **Methane decomposition and active nitrogen in N₂-CH₄ glow discharge at low pressures.** Plasma Sources Sci. Technol., v. 8, 1999.

PINTO, A.V.A., TAYLOR, T.R. **N₂ Plasma Source Using Direct Injection of Microwave from a Domestic oven Magnetron into a Cylindrical Cavit.** XIX CBRAVIC, Campinas, 1999.

PINTO, A.V.A., LEITE J. P., WENDHAUSEN^(a), P. A. P., TAYLOR, T.R., **Processamento e Caracterização de Propriedades Magnéticas da Liga Sm₂Fe₁₇N_x, Tratadas em Reator de Nitretação Convencional,** Anais da 49^a Reunião Anual da SBPC, 1997. 90 p.

PINTO, A.V.A; et al ^(b). **Desenvolvimento de um Moinho Vibratório para estudo de Influência da Moagem sobre as Propriedades Magnéticas.** Reunião Especial da SBPC, Blumenau, 1997.

RICARD, A., MALVOS, H., MICHEL, H., Active species in Ar-N₂-H₂-CH₄ flowing microwave discharges for hard coatings. **Revista Brasileira de Vácuo.** n.11, 1992, p.33-38.

RICARD, A., SOUZA, A.R. **Active species in N₂ flowing post-discharges.** J. Phys. III France n. 4, 1994.

ROBINO, C.V., INAL, O.T. **Ion nitriding behavior of several low alloy steels.** Materials Science and Engineering, n. 59, 1983.

RODEWALD, et al. **Microstructure and magnetic properties of Zn or Sn-bonded Sm₂Fe₁₇N_x magnets.** J. Appl. Phys., n 73, v. 10, 1993.

SAJE, B., et al. **Magnetic properties and microstructure of Sm₂Fe_{17-x}Ta_x compounds.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.146, 1995.

SAJE, B., et al. **Nitrogenation of Sm₂Fe₁₇ alloy with Ta addition.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.146, 1995.

SHEN, N.X., ZHANG Y.D., BUDNICK, J.I. **X-ray diffraction and magnetization studies on Sm₂Fe₁₇ and its nitrides.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.162, 1996.

STOLF, S.F. **Estudo da formação do CN numa descarga elétrica e fluxo de N₂-CH₄.** Tese de Doutorado, UFSC, 1996.

SUN, H., COEY, J.M., OTANI, Y. **Magnetic properties of a new series of rare-earth iron nitrides: $R_2Fe_{17}N_y$ ($y \gg 2.6$).** J. Phys. Condens. Matter, n.2, 1990, p.6445-6470.

SUN, H., TOMIDA, T., MAKIDA, K. **Nitrogenation process of Sm_2Fe_{17} ,** Journal of Alloys and Compounds. n. 237, 1996, p.108-112.

SUZUKI, S., MIURA, T., **Magnetic properties of $Sm_2Fe_{17}N_x$ powder and bonded magnet.** IEEE Transactions on Magnets, n. 28,v. 2, 1992, p.994-997.

UCHIDA, H.-H., UCHIDA, H., YANAGISAWA, T., **Reaction kinetic of N_2 absorption by Sm_2Fe_{17} .** Journal of Alloys and Compounds, n.196, 1993, p.71-74.

WENDHAUSEN, P.A. P., GEBEL, B., and ECKERT, D., **Effect of milling on the magnetic and microstructural properties of $Sm_2Fe_{17}N_x$ permanent magnets.** J. Appl. Phys., n. 75, v.10, 1994, p. 6018-6019.

WENDHAUSEN, P.A. P., at al, **On the role of Zn in $Sm_2Fe_{17}N_x$ permanent magnets.** J. Appl. Phys., v.73, n. 10, 1999.

ZAWADZKI, J., at al, **Kerr microscopy observation of carbon diffusion profiles in $Sm_2Fe_{17}C_x$.** J. Appl. Phys., n 76, v 10, 1994. p. 6719.

ZHANG, J.S., CHEN, H.J., LIN, J.H., **On the synthesis of intermetallic compounds containing a volatile component: $Ln_2Fe_{17-x}Sb_x$ ($Ln = Nd, Sm$).** Journal of Alloys and Compounds, n. 311, 2000. p.109-113.

ANEXOS

Anexo A - Processamento da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, por fluxo e plasma, para produção de intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

Carlos A Queiroz¹, Abio V A Pinto² e Ted R Taylor²
(1=LabMat-UFSC/ CEFET/PR-Medianeira; 2=Depto Física UFSC/Brasil)

Palavras-chave: Nitretação, composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, materiais magnéticos duros

RESUMO

As propriedades magnéticas do pó da liga $Sm_2Fe_{17}N_X$ nitretado por dois métodos: fluxo (NF) e na pós-descarga de plasma (NP) (excitado por microondas) são estudadas. O processamento foi investigado como função das seguintes condições e parâmetros: amostras de $40 \cdot 10^{-6}$ kg; pressão no reator 0,25 kPa; ($t = 4,8 \cdot 10^3$ s, $T = 500^\circ$ C, com fluxo variável); ($t = 4,8 \cdot 10^3$ s, $F = 200$ sccm, com temperatura variável); e ($T = 500^\circ$ C, $F = 400$ sccm, com tempo variável). A distribuição dos tamanhos de partículas no pó recém moído também foi investigada. A influência das variáveis de controle do processamento, sobre as propriedades magnéticas da liga, foram investigadas com medidas realizada no VSM (Magnetômetro de Amostra Vibrante). Resultados do processamento de nitretação por plasma indicaram que as figuras de mérito magnéticas produzidas na liga Sm_2Fe_{17} são: independentes do fluxo de N_2 , entre 100 e 400 sccm; estabilizadas para tempos de ensaio maiores que $6,0 \cdot 10^3$ s; otimizadas na temperatura de ensaio em torno de 500° C no método de NP.

ABSTRACT

The magnetic properties of $Sm_2Fe_{17}N_X$ powders nitrated by flux and after glow (microwave excited) nitrogen plasma processing were investigated as function of the following parameters and conditions: sample mass $40 \cdot 10^{-6}$ kg, pressure 0,25 kPa; ($t = 4,8 \cdot 10^3$ s, $T = 500^\circ$ C and variable Flux); ($t = 4,8 \cdot 10^3$ s, $F = 200$ sccm and variable temperature) and ($T = 500^\circ$ C, $F = 400$ sccm and variable time). Also the particle distribution size was investigated. The influence of variation of the above parameters on the magnetic properties was investigated using Vibrating Sample Magnetometer (VSM) measurements. Results of the nitriding process by plasma indicate that values of the magnetic properties induced in the alloy Sm_2Fe_{17} are: independent of the flow of N_2 , between 100 and 400 sccm; stabilized for processing times larger than $6,0 \cdot 10^3$ s; optimized in NP method at a processing temperature around 500° C.

1. INTRODUÇÃO

Há quase uma década estabeleceu-se que a introdução de átomos intersticiais de nitrogênio, na liga Sm_2Fe_{17} , pode promover apreciável alteração em figuras de mérito de propriedades magnéticas da liga original [1]. Estruturalmente observa-se que: a rede expande-se ao redor de 6 % em volume; a temperatura de Curie cresce de 116° C para 476° C; o campo elétrico criado pelo átomo de nitrogênio muda a anisotropia magnetocristalina de planar para fortemente axial [2]. O conjunto de alterações geradas pela adsorção do nitrogênio, formando o nitreto intersticial $Sm_2Fe_{17}N_X$ ($X \approx 3$), promove este material a promissor candidato para produção de ímãs em aplicações tecnológicas.

Embora as modificações intersticiais não estejam restritas ao nitrogênio, pois carbono [3], hidrogênio [4], flúor e cloro [5] também podem formar intersticiais, as figuras de mérito magnético são menos satisfatórias nestes casos. Convencionalmente o processo de nitretação consiste de um tratamento térmico ($T \gg 450^\circ$ C) onde, num reator de volume constante, a liga base é mantida na presença do gás à pressão ao redor de 81,0 kPa, por algumas horas, dependendo do tamanho das partículas [2].

Nitreções onde o nitrogênio é mantido sob fluxo são menos freqüentes na literatura [6]. Algumas dificuldades operacionais (entre elas perda do pó finamente granulado), muito provavelmente determinam os fatores limitantes de utilização do processamento por fluxo. Nitreções por plasma, afora este trabalho [7], são ainda menos freqüentes [8]. Todavia o processamento em desenvolvimento, em descargas sustentadas por microondas [9], tem se revelado uma técnica bastante promissora, conforme será discutido a seguir.

2. EXPERIMENTAL

Pó, armazenado sob proteção de tolueno, foi obtido partindo-se do lingote da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ com posterior pulverização usando-se o método HD (Hydrogen Decrepitation), moagem mecânica e peneiramento. A figura 1 apresenta uma distribuição típica do tamanho de partícula do pó utilizado.

Anexo B - PROCESSAMENTO DE PÓS METÁLICOS EM REATORES

Conem- 2000

DE PLASMA

Carlos A. Queiroz¹

Abio V. A. Pinto²

Ted R. Taylor³

Gisele Hammes⁴

- 1) PGMAT – UFSC / CEFET/PR – Medianeira / queiroz@pg.materiais.ufsc.br
- 2) Depto. Física – UFSC, 88040-900 / Florianópolis – SC / abio@materiais.ufsc.br
- 3) Depto. Física – UFSC, 88040-900 / Florianópolis – SC / taylor@newcite.com.br
- 4) Engenharia de Materiais – UFSC / Florianópolis – SC / gisa@engenharia.materiais.ufsc.br

Resumo

A partir do pó da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, produzimos em um reator de plasma, excitado por microondas e alimentado com N_2 , o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \leq 3$) cujas propriedades magnéticas são em muito superiores às da liga mãe. O endurecimento magnético do material, aumento de sua coercividade, pode ser alcançado pela remoagem mecânica do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Todavia a remoagem mecânica tende a produzir inevitáveis resultados adversos pela degradação de outras figuras de mérito de propriedades magnéticas. Tentando ultrapassar essa dificuldade adaptamos o reator para trabalhar com misturas gasosas ($\text{N}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2$). Com estas misturas durante o processamento, o endurecimento do pó passa a ser concomitante ao processos de nitretação sem a necessidade da remoagem complementar. Nosso resultados preliminares mostram a efetividade do processo e abrem perspectivas para utilização de uma nova técnica de redução de tamanho de partículas sem a utilização de meios mecânicos.

Palavras Chave : nitretação, liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, material magnético duro.

1. Introdução

No início da década de 90 Coey *et al.* (1990/96) demonstraram que compostos intersticiais da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, com nitrogênio e/ou carbono, melhoravam consideravelmente as propriedades magnéticas da liga mãe. Segundo Kobayashi (1994) a introdução do intersticial nitrogênio/carbono modifica as propriedades magnéticas devido a perturbação de interações entre as sub-redes Fe e Sm. Dentre os efeitos notáveis de melhorias em algumas figuras de mérito de propriedades magnéticas da liga mãe ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) para o intersticial ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$) citamos: temperatura de Curie de 389 K para 749 K; polarização magnética de 1,1 T para 1,5 T; anisotropia magnetocristalina de planar para uniaxial e coercividade aumentada, após moagem mecânica (sob vácuo ou atmosfera controlada) por uma ordem de grandeza Wendhausen (1995).

Anexo C - ESTUDOS METALOGRAFICOS E MAGNÉTICOS SOBRE A MOAGEM MECÂNICA DE INTERSTICIAIS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ PROCESSADOS EM PLASMA

Carlos A. Queiroz¹; Abio V. A. Pinto²; Ted R. Taylor³; Gisele Hammes⁴

1)PGMAT – UFSC / CEFET/PR-Medianeira-PR - Brasil / queiroz@pg.materiais.ufsc.br

2)Depto. Física – UFSC, 88040-900 / Florianópolis – SC – Brasil / abio@materiais.ufsc.br

3)Depto. Física – UFSC, 88040-900 / Florianópolis – SC – Brasil / taylor@newcite.com.br

4)Engenharia de Materiais – UFSC / Florianópolis – SC – gisa@engenharia.materiais.ufsc.br

RESUMO

Interciais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ foram obtidos pelo processamento do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, em reator de plasma, excitado por microondas, e ambiente de N_2 e H_2 . As condições de processamento da liga mãe, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, foram: tempo de ensaio, $2,4 \cdot 10^3$ s; temperatura no interior do reator, $T = 798$ K; fluxo de N_2 , $\text{Flx}(\text{N}_2) = 40$ sccm; fluxo de H_2 , $\text{Flx}(\text{H}_2) = 20$ sccm; (1 sccm = $2 \cdot 10^{-8}$ kg/s); pressão no interior do reator, $p = 0,27$ kPa (1,9 Torr). Após o processo de nitretação, o intersticial produzido é submetido à etapa complementar de moagem mecânica em moinho vibratório, a úmido em tolueno, em tempos de $3,6 \cdot 10^3$ s; $7,2 \cdot 10^3$ s; $14,4 \cdot 10^3$ s e $28,8 \cdot 10^3$ s. Em cada intervalo de tempo da moagem o material é investigado com amostragem de monitoramento para o MEV (onde documentação microfotogramétrica é produzida) e para o VSM (onde medidas de momento magnéticos são obtidas). Figuras de mérito magnético como remanência, B_r ; parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina, DJ; coercividade, jH_c e densidade de energia, $(BH)_{\max}$; são obtidas em função do campo magnético.

INTRODUÇÃO

Modificações intersticiais nas ligas de composição $\text{TR}_2\text{-MT}_{17}$ (Terra Rara - Metal de Transição), através de reações gás-sólido com N_2 , H_2 , CH_4 , propicia mudanças significativas nas propriedades magnéticas originais da liga [Coey et al. 1990], [Christodoulou 1993]. O composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ possui temperatura de Curie de 389 K e anisotropia magnetocristalina planar, enquanto o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ tem: anisotropia uniaxial, campo anisotrópico

($\mu_0 H_A$) de 14 T; temperatura de Curie, T_c , de 739° K e uma polarização de saturação, J_s , de 1,54 T [Schnitzke

Anexo D - A RELAÇÃO ENTRE O TAMANHO DE PARTÍCULAS E MISTURAS GASOSAS NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ EM PLASMAS

Carlos A. Queiroz¹, Abio V. A. Pinto², Ted R. Taylor³, Cristiano Ritter Garcia⁴

5) PGMAT – UFSC / CEFET/SC- Florianópolis-SC/ queiroz@pg.materiais.ufsc.br

6) Depto. Física – UFSC, 88040-900 / Florianópolis – SC / abio@materiais.ufsc.br

Resumo

A indução de reações tipo sólido-gás permite a introdução de átomos intersticiais em ligas da família TR-MT (TR/Terras-Raras, MT/Metal de Transição) e se tem observado que, se a liga original possuir propriedades magnéticas, o intersticial produzido pode melhorar significativamente as propriedades magnéticas da liga mãe. Embora diversos gases tenham sido testados (H_2 , CH_4 , N_2 , etc.) o melhor desempenho, até o momento, está reservado ao N_2 . Dentre as ligas mais promissoras temos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, cujo intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x=2,6$ a 3), exhibe propriedades magnéticas tais que o potencializam como candidato em aplicações como material magnético permanente. Buscando otimizar o processamento, investigamos o ajuste da relação tamanho de partícula/tempo de processamento, e a modificação do ambiente gasoso pela introdução de outros gases que possam contribuir, direta ou indiretamente, para a formação do intersticial. Neste sentido temos explorado o uso da pós-descarga de plasmas excitados por microondas (700 W e 2,45 GHz), ao invés do método convencional para produção intersticial através da reação sólido-gás (N_2) em reatores convencionais a volume constante. Em relação a granulometria do material processamos partículas no intervalo entre 180 μm e 38 μm . No ambiente gasoso de processamento usamos: N_2 puro e as misturas gasosas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) e ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$), sendo que para a última mistura o tempo de permanência do metano no plasma foi de apenas 3×10^2 s. Os parâmetros físicos do material processado foram caracterizados como se segue: as alterações estruturais na liga foram investigadas pela técnica de difratometria de raios-X; a quantificação do nitrogênio intersticial se determinou pelo ganho de massa da amostra no reator; e as polarizações nas direções fácil e dura foram quantificadas através de medidas de momento magnético efetuadas num magnetômetro de amostra vibrante. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que, com a redução controlada do tamanho de partículas e escolha adequada de misturas gasosas, a minimização do tempo de processamento pode ser alcançada sem a degradação das figuras de mérito magnético, diferentemente do relatado em outros processamentos.

**Anexo E - DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MOAGEM
MECÂNICA NA PRODUÇÃO DE INTERSTICIAIS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$
PROCESSADO POR FLUXO OU PLASMA.**

Carlos A. Queiroz¹, Abio V.A. Pinto², Ted R. Taylor³

¹LabMat-UFSC/CEFET/PR- Medianeira; ^{2, 3} Depto Física UFSC/Brasil,

¹Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, Brasil
Fone (0XX48)3319544, Fax (048)2341519

^{2,3} Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, Brasil
Fone (0XX48)3319544, Fax (048)2341519

queiroz@pg.materiais.ufsc.br, abio@materiais.ufsc.br, taylor@newcite.com.br.

Resumo – A liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, previamente pulverizada, foi processada em ambiente de N_2 por fluxo ou plasma para produzir intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \leq 3$). As condições de processamento fixadas foram: pressão no reator, 0,27 kPa; tempo de processamento, $4,8 \cdot 10^3$ s; temperatura da amostra 500 °C; fluxo de N_2 igual a 400 sccm. O perfil da distribuição do tamanho das partículas (DTP) em função do tempo de moagem foi estudado. As medidas magnéticas, realizadas em amostras esféricas (intersticial + polímero) orientadas em campo magnético de $1,2 \cdot 10^6$ A/m, foram as polarizações nas direções fácil (J_f) e dura (J_d) ambas como função do campo magnético aplicado. Dentro das condições de trabalho exploradas observou-se que a maximização das figuras de mérito magnético, derivadas das medidas de polarização, são alcançadas no processamento por plasma precedido de remoagem mecânica por $2,9 \cdot 10^4$ s (8,0 h).

Palavras-chave: Nitretação, composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, moagem mecânica.

Abstract – The $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ alloy, previously powdered, was processed in N_2 atmosphere by flow or plasma to produce interstitial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \leq 3$). The processing conditions were: reactor pressure, 0,27 kPa; processing time, $4,8 \cdot 10^3$ s; sample temperature, 500 °C; N_2 flow, 400 sccm. The particle size as a function of milling time was studied and magnetic parameters measured as a function of particle size. The magnetic polarization, in spherical samples (interstitial + polymer) aligned in a magnetic field of $1,2 \cdot 10^6$ A/m, was measured in the easy direction (J_f) and hard direction (J_d), as function of the applied magnetic field. Under the specified experimental conditions, the maximum values of the magnetic figures of merit were reached in plasma processing preceded by mechanical milling for $2,9 \cdot 10^4$ s (8,0 h).

Key-words: Nitriding, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound, mechanical milling.

Anexo F - ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM MECÂNICA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS INTERSTICIAIS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ PROCESSADOS EM PLASMA DE $(\text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2)$

Carlos A. Queiroz¹, Abio V. A. Pinto², Ted R. Taylor³, Gisele Hammes⁴

- 7) PGMAT – UFSC / CEFET/PR – Medianeira / queiroz@pg.materiais.ufsc.br
- 8) Depto. Física – UFSC, 88040-900 / Florianópolis – SC / abio@materiais.ufsc.br
- 9) Depto. Física – UFSC, 88040-900 / Florianópolis – SC / taylor@newcite.com.br
- 10) Engenharia de Materiais – UFSC / Florianópolis – SC / gisa@engenharia.materiais.ufsc.br

Resumo

Intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ foram obtidos pelo processamento do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, em reator de plasma, excitado por microondas, com a mistura gasosa $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$. As condições de processamento da liga mãe, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, foram: tempo de ensaio, $2,4 \cdot 10^3$ s; temperatura no interior do reator, $T = 798$ K; fluxo de N_2 , $\text{Flx}(\text{N}_2) = 40$ sccm; fluxo de H_2 , $\text{Flx}(\text{H}_2) = 20$ sccm e $\text{Flx}(\text{CH}_4) = 10$ sccm; (1 sccm = $2 \cdot 10^{-8}$ kg/s); pressão no interior do reator, $p = 0,27$ kPa ($1,9$ Torr). Com intuito de aumentar a coercividade uma etapa complementar de moagem mecânica em moinho vibratório, a úmido em tolueno, foi realizada em tempos de $1,8 \cdot 10^3$ s até $72 \cdot 10^3$ s. Ao término de cada etapa de moagem o material foi investigado por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X e medidas de momento magnético realizadas no magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Com o momento magnético em função do campo magnético, as seguintes figuras de mérito magnético foram obtidas: polarização na direção fácil (J_f); polarização na direção dura (J_d); parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina, DJ ($DJ = J_f - J_d$); remanência, B_r ; coercividade, jH_c e densidade de energia, $(BH)_{\max}$. Foi verificado crescimento monotônico da coercividade como o tempo de moagem. O melhor valor de coercividade foi $0,6$ T no tempo de moagem de $72 \cdot 10^3$ s.

Palavras Chave: nitretação, liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, material magnético duro.

1. Introdução

Modificações intersticiais nas ligas de composição $\text{TR}_2\text{-MT}_{17}$ (Terra Rara-Metal de Transição), através de reações gás-sólido com N_2 , H_2 , CH_4 , propicia mudanças significativas nas propriedades magnéticas originais da liga [Coey et al. 1990], [Christodoulou 1993]. O composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ possui temperatura de Curie de 389 K e anisotropia magnetocristalina planar e uma polarização de saturação, J_s , de 1,1 T enquanto o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ tem: anisotropia uniaxial, campo anisotrópico ($\mu_0 H_A$) de 14 T; temperatura de Curie, T_c , de 739° K e uma polarização de saturação, J_s , de 1,54 T [Schnitzke 1990]. Embora estes valores sejam comparáveis, ou até superiores àqueles encontrados na família do consagrado Nd-Fe-B, tem-se buscado métodos que possibilitem complementar o endurecimento magnético do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, objetivando seu uso em aplicações tecnológicas onde ímãs permanentes de