



ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DE MISTURAS GASOSAS DE N_2 , H_2 e CH_4 NA PRODUÇÃO DO INTERSTICIAL $Sm_2Fe_{17}N_x$ PROCESSADO EM PLASMAS EXCITADOS POR MICROONDAS.

Carlos A. Queiroz

PGMAT, Universidade Federal de Santa Catarina,

CEFET/PR-Medianeira

queiroz@pg.materiais.ufsc.br - Florianópolis, SC, Brasil

Abio V. A. Pinto¹, Ted R. Taylor²

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física

(1)abio@materiais.ufsc.br, (2) taylor@newsite.com.br - Florianópolis, SC, Brasil

Resumo. Estudaram-se os efeitos da ação de plasmas de N_2 e misturas gasosa ($N_2 + H_2$), ($N_2 + CH_4$) e ($N_2 + H_2 + CH_4$), sobre as propriedades magnéticas do pó da liga Sm_2Fe_{17} . Em todos os ensaios, a pressão e temperatura do reator foram fixadas em 0,27 kPa (2,0 Torr) e 798 K. As variáveis de controle foram: o tempo de processamento (até o limite de $7,2 \cdot 10^3$ s para a mistura ($N_2 + H_2$), quando os fluxos gasosos se mantiveram em 20 sccm, [1 sccm = $2,0 \cdot 10^{-8}$ kg/s]); o percentual de H_2 na mistura que variou de 0 a 16 % (fixados o tempo de processamento em $2,4 \cdot 10^3$ s, fluxo de N_2 em 100 sccm); e o percentual de CH_4 que variou entre 0 e 10 % (fixados tempo de processamento $2,4 \cdot 10^3$ s e fluxo de N_2 em 200 sccm). Dentre os resultados alcançados, em relação à nitretação com N_2 puro, salientamos: a inclusão do H_2 no processamento, formando a mistura ($N_2 + H_2$), produz melhor desempenho no produto final processado alterando a remanência de 0,75 para 0,96 T; o produto de energia máxima de 12 para 20 kJ/m³, mas o valor da coercividade se manteve inalterado; a inclusão do CH_4 formando a mistura ($N_2 + CH_4$) permite obter um aumento na coercividade por um fator 3 em relação a mistura ($N_2 + H_2$). Finalmente, o melhor desempenho nas propriedades magnéticas foi alcançado com a mistura ternária ($N_2 + H_2 + CH_4$).

Palavras-chave: Materiais magnéticos duros, Composto Sm_2Fe_{17} , Nitretação por plasma

1. INTRODUÇÃO

A modificação intersticial de compostos TR-MT (Terra Rara - Metal de Transição), especialmente os de composição TR_2Fe_{17} , conduz à melhoria de suas figuras de mérito magnético colocando-os como candidatos em aplicações como ímãs permanentes. A produção do intersticial $Sm_2Fe_{17}Z_x$ (Z = H, N ou C) ocorre geralmente a volume constante, utilizando-se gases como H_2 , N_2 e CH_4 , ou sólido como o carbono; em tempos de ensaios na ordem de dezenas ou mesmo centenas de horas conforme estudos realizados por Skomski (1993). Ardisson e colaboradores (1997) realizaram também modificações intersticiais com flúor e cloro. No caso específico do $Sm_2Fe_{17}N_3$, observou-se as seguintes alterações de propriedades

intrínsecas: temperatura de Curie, T_c , de 116 °C para 475 °C; polarização espontânea, J_s , de 1,05 T para 1,55 T; a anisotropia magnetocristalina de planar para uniaxial enquanto que o campo anisotrópico atinge um valor em torno de 20 T. Estas propriedades são comparáveis ou melhores que as do $Nd_2Fe_{14}B$, citado em trabalho de Muller (1996). Produto $(BH)_{max}$ de 84 kJ/m³ e coercividade de 0,6 T são alcançados em ímãs *zinc-bonded*, conforme trabalho de Coey(1990). Dempsey(1996) menciona a possibilidade de alcançar valores de coercividades, pelo método HDDR, de até 2,8 T. Produção do intersticial $Sm_2Fe_{17}N_x$ em que o gás é mantido sob fluxo são menos freqüentes na literatura possivelmente devido às dificuldades adicionais inerentes a este processo. Recentemente Leite(1998) realizou estudos da produção do $Sm_2Fe_{17}N_x$ em fluxo de N_2 . Vantagens na produção do intersticial $Sm_2Fe_{17}N_x$, em plasma, foram recentemente confirmadas pelos autores deste trabalho(1999), comparando-se as figuras de mérito magnético do $Sm_2Fe_{17}N_x$ produzido em fluxo e em plasma de N_2 excitado por microondas. As ações redutoras do hidrogênio atômico e carbono, em misturas gasosas com N_2 sobre o oxigênio adsorvido na superfície das partículas, ou na parede do reator, redundaram em melhorias das propriedades do intersticial. Misturas de H_2 com N_2 mostram-se eficazes no aumento do parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina, DJ. Além disso, verificou-se a possibilidade na redução de tempo de processamento possivelmente devido à formação de trincas nas partículas, ainda que mudanças nos valores de coercividade não tenham sido observadas. No entanto, a mistura ($N_2 + CH_4$) mostrou-se eficaz no aumento da coercividade e no produto $(BH)_{max}$, apesar da ocorrência indesejável de depósito de carbono no interior do reator e sobre as partículas. Redução do tempo do CH_4 na mistura ($N_2 + CH_4 + H_2$) indicou ser esta uma interessante combinação quer seja na minimização de formação de carbono livre como na otimização propriedades magnéticas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Partindo-se do lingote de Sm_2Fe_{17} e posterior uso do método HD (Hydrogen Decrepitation) obteve-se o pó de Sm_2Fe_{17} . Subsequente moagem e peneiramento conduziram à distribuição típica de tamanho de partículas mostrada na Figura 1. Na nitretação do pó de Sm_2Fe_{17} em plasma utilizou-se uma fonte de microondas, idealizada por Pinto e Taylor(1999) com potência de 700 W e freqüência de 2,45 GHz. Após o processamento a caracterização do produto $Sm_2Fe_{17}N_x$ é obtida pelas seguintes técnicas: medidas de ganho de massa e difratometria de raios-X. Na caracterização, as propriedades magnéticas foram obtidas em esferas produzidas a partir da mistura do pó de $Sm_2Fe_{17}N_x$ e resina. A cura da mistura foi efetuada em campo magnético de 2,0 T. A partir de medidas de momento magnético em função do campo magnético aplicado, efetuadas em VSM (magnetômetro de amostra vibrante) a curva de histerese é obtida e algumas figuras de méritos são determinadas: polarização na direção fácil (J_f) e na direção dura (J_d), remanência (B_r), coercividade (jH_c), produto de energia $(BH)_{max}$ além de uma estimativa associada ao campo anisotrópico dada por $DJ = J_f - J_d$. As propriedades magnéticas do intersticial produzido foram investigadas em função do tipo de mistura gasosa: ($N_2 + H_2$), ($N_2 + CH_4$) e ($N_2 + H_2 + CH_4$), e tempo de processamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma distribuição típica de tamanho de partícula (DTP) de Sm_2Fe_{17} está apresentada na Figura 1.

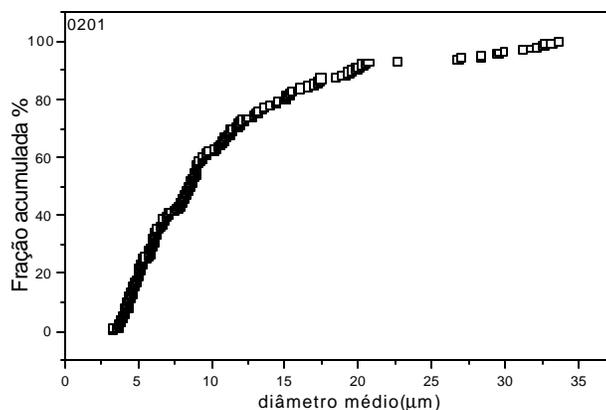


Figura 1 - Distribuição de tamanho de partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

O gráfico da Fig. 1 indica concentração de fração acumulada, observa-se que em torno de 80% das partículas têm diâmetro médio menor que $18 \mu\text{m}$. Ainda que a minimização de tamanho de partículas conduza à redução de tempos de processamento e aumento da coercividade, uma situação de compromisso foi perseguida, levando-se em conta o efeito de degradação da liga pela ação do oxigênio. Nas condições experimentais estabelecidas, a DTP, Fig.1; indicou satisfazer os limites de tempo de processamento e proteção à ação do oxigênio.

O efeito do hidrogênio, utilizado na mistura com o nitrogênio, sobre as propriedades magnéticas do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ foi investigado. Fixando-se os fluxos de N_2 e H_2 em 20 sccm verificou-se, Fig. 2(a) e 2(b), a estabilização das figuras de mérito magnético do intersticial produzido bem como do ganho percentual de massa em tempos de processamento em torno de $1,2 \cdot 10^3$ s. A saturação das propriedades magnéticas do intersticial produzido, em tempos menores que $1,2 \cdot 10^3$ s, é inviabilizada pela instabilidade térmica no interior do reator, no início do processamento. A nitretação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ altera: a remanência (B_r) de 0,70 T para 0,80 T; a coercividade(jH_c) de 0,02 T para 0,04 T; o parâmetro associado à anisotropia magnetocristalina (DJ) de 0,25 T para 0,62 T; e o produto $(BH)_{\text{max}}$ de 7,7 T para 14,0 T. O valor estabilizado de percentual de ganho de massa, Figura 2(b), conduz à composição $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, ($x \cong 2,2$).

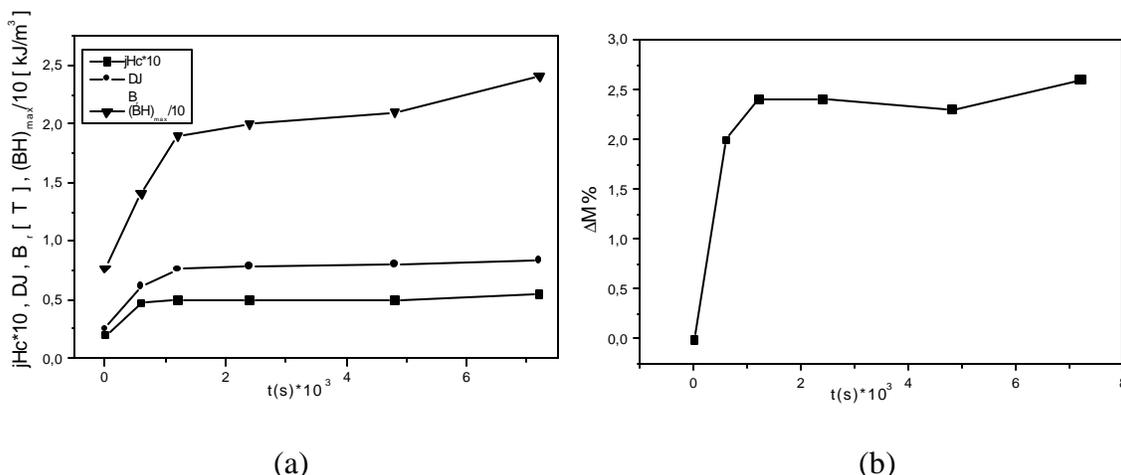
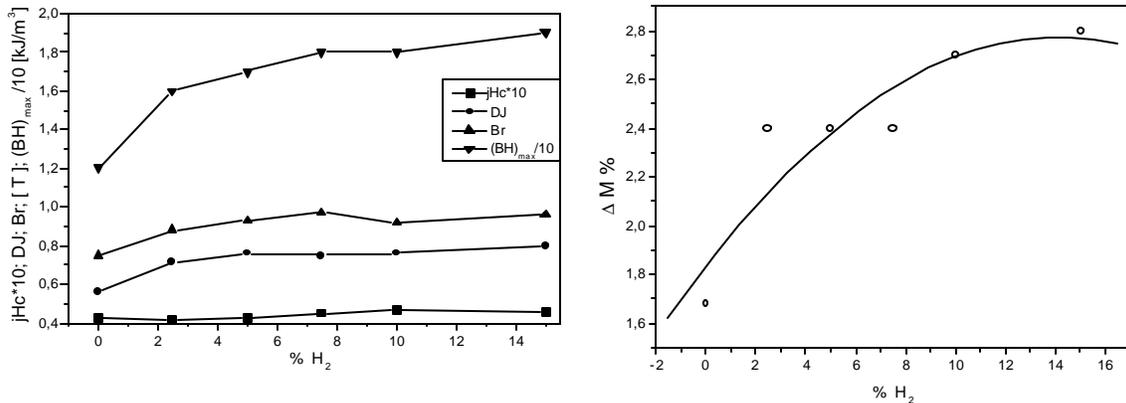


Figura 2 - (a) Comportamento das figuras de mérito magnético e (b) de ganho em função do tempo de ensaio: $F_{\text{N}_2} = F_{\text{H}_2} = 20$ sccm.

Fixados o tempo de processamento e o fluxo de N_2 , respectivamente em $2,4 \cdot 10^3$ s e 100 sccm a Fig. 3(a) apresenta o comportamento das propriedades magnéticas do $Sm_2Fe_{17}N_x$ em função de percentual de H_2 na mistura. Percentuais em torno de 2,5 % de H_2 na mistura com N_2 são suficientes para ocasionar aumentos de 20 % no parâmetro DJ. Ainda nestas condições de processamento observou-se a saturação do ganho percentual de massa em torno de 2,7%, valor semelhante aquele apresentado na Fig. 2(b).

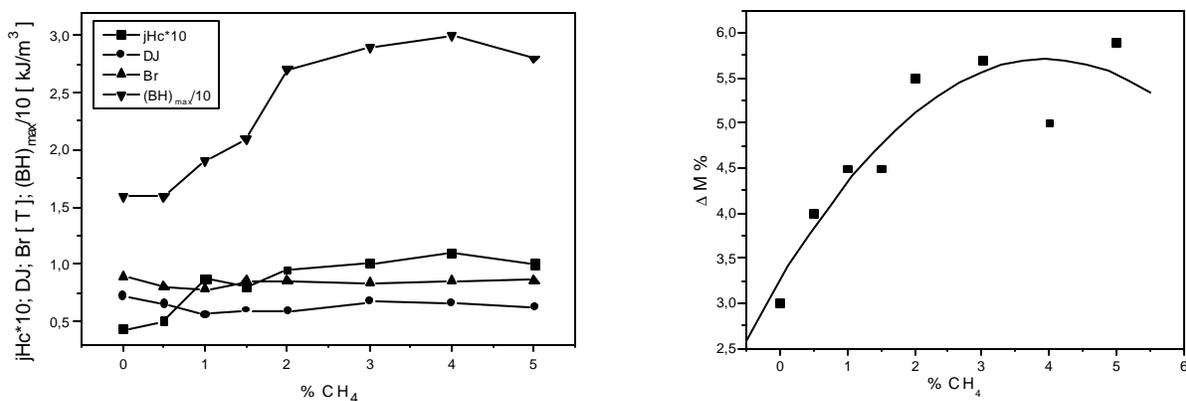


(a)

(b)

Figura 3 - (a) Comportamento das figuras de mérito magnético em função do fluxo de H_2 , $F_{N_2} = 100$ sccm, (b) Ganho percentual em massa.

Christodoulou et. al(1992) observaram que a adsorção do hidrogênio pela fase Sm_2Fe_{17} foi acompanhada pelo aumento de tensões na rede causando formação de trincas, ao longo dos contornos de grão, com a fragilização da liga. Os autores ainda citam que a presença de fases ricas em samário, $SmFe_3$ e $SmFe_2$, na matriz Sm_2Fe_{17} pode conduzir à pulverização da liga. No entanto, no processamento em plasma este último efeito não foi observado quando do uso da mistura com ($H_2 + N_2$). A apreciável melhoria no parâmetro DJ pode ser creditada à redução de óxidos e ao aumento de trincas produzidas pelo hidrogênio atômico, sendo este último efeito observado por microscopia eletrônica de varredura. Os percentuais de ganhos de massas observados nas Fig. 2(b) e 3(b), em torno de 2,5%, indicam composição do intersticial: $Sm_2F_{17}N_x$, ($x \cong 2,2$). A Fig. 4 indica o comportamento nas figuras de mérito magnético do intersticial produzido quando do uso da mistura ($N_2 + CH_4$), variando-se o percentual de CH_4 na mistura. Verificaram-se alterações de fator três e dois, respectivamente, na coercividade e produto $(BH)_{max}$. Em recente trabalho dos autores(2000) foi verificada, via microscopia eletrônica de varredura, a produção de pós finos durante o processo de nitretação usando mistura ($N_2 + CH_4$), justificando o aumento expressivo na coercividade.



(a) (b)
 Figura 4 – (a) Comportamento das propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, processado em misturas de $(\text{N}_2 + \text{CH}_4)$. $F_{\text{N}_2} = 200$ sccm; $t_{\text{N}_2} = t_{\text{CH}_4} = 2,4 \cdot 10^3$ s. (b) Ganho percentual em massa.

Entretanto a suave queda nos valores do parâmetro DJ e remanência estão relacionados à agregação de carbono residual, conduzindo ao valor superestimado de ganho de massa nas partículas nitretadas, conforme mostra o gráfico da Fig. 4(b). A redução de depósito de carbono residual no interior do reator foi perseguida variando-se o tempo do metano na descarga. O gráfico da Fig. 4(a) indica a otimização de $j\text{Hc}$, B_r e DJ quando da interrupção do CH_4 , na descarga, em tempos menores que $0,5 \cdot 10^3$ s.

A possibilidade de uso de misturas $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$ mostrou-se a mais promissora na melhoria das figuras de mérito magnético do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Isto é interpretado como a ação redutora, sobre o oxigênio adsorvido nas partículas, do carbono e hidrogênio somados à ação do hidrogênio sobre o carbono excedente nas paredes internas do reator e agregado às partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. A Figura 5 mostra a evolução de figuras de mérito magnético do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, em várias modalidades de ensaios. O processamento efetuado na pós-descarga de plasma de N_2 propiciou aumentos, em relação à liga virgem de fator: 2,6 no parâmetro DJ, 2,0 na coercividade, 2,0 no produto $(\text{BH})_{\text{max}}$ e 1,4 na remanência. Apesar do CH_4 na mistura com N_2 ocasionar a degradação de algumas propriedades magnéticas, seu efeito foi positivo no sentido de alterar a coercividade, fator 3; e o produto $(\text{BH})_{\text{max}}$, fator 2. Excelente desempenho do parâmetro DJ, em torno de 0,80 T; e remanência, 1,0 T; foram obtidos com a mistura $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$, apesar de ter permanecido aquele valor de coercividade obtido somente com N_2 . Tempos de CH_4 na mistura com $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$ inferiores a $0,5 \cdot 10^3$ s possibilitou a superposição dos efeitos obtidos com a mistura $(\text{N}_2 + \text{H}_2)$ e $(\text{N}_2 + \text{CH}_4)$ levando a maximização das figuras de mérito magnético do intersticial produzido.

A Figura 6 compara difratogramas da liga virgem e da liga tratada com a mistura $(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$, $t_{\text{CH}_4} = 0,3 \cdot 10^3$ s. A redução dos ângulos de espalhamento evidencia o aumento dos parâmetros de célula indicando que a efetividade na formação do intersticial foi alcançada. Secundariamente observou-se que o processamento não é agente produtor de $\text{Fe-}\alpha$, fenômeno indutor de degradação da liga.

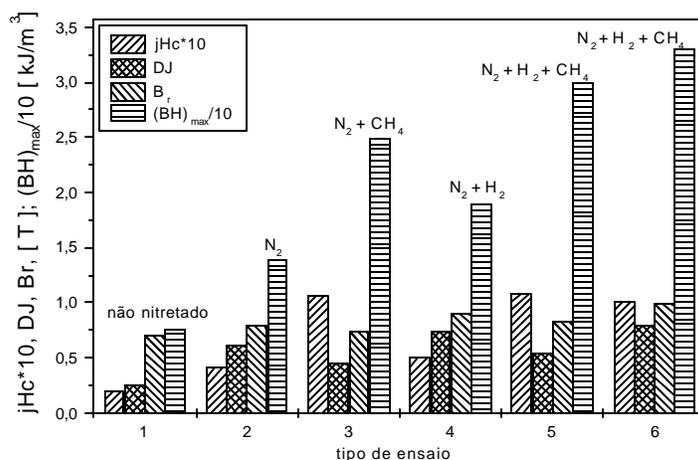


Figura 5 - Comportamento das figuras de magnético em função do tipo de mistura gasosa: $F_{\text{N}_2} = F_{\text{H}_2} = 40$ sccm, $t = 2,4 \cdot 10^3$ s: (1) liga não tratada, (2) N_2 , (3) $\text{N}_2 + \text{CH}_4$, (4) $\text{N}_2 + \text{H}_2$, (5) $\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$ ($t_{\text{CH}_4} = 2,4 \cdot 10^3$ s), (6) $\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$ ($t_{\text{CH}_4} = 0,5 \cdot 10^3$ s).

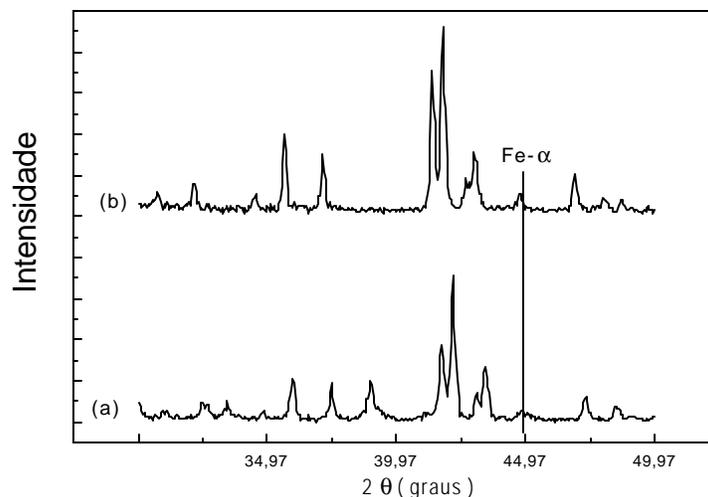


Figura 6 - Superposição de difratogramas: (a) liga virgem, (b) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ produzido na Condição de processamento(6).

4 CONCLUSÃO

A obtenção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, processado em plasma excitado por microondas, e em misturas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$) se configura como promissor meio de produção de material magnético duro, quer seja pelas reduções de tempos de processamento quer seja pela evolução favorável das propriedades magnéticas no intersticial produzido.

REFERÊNCIAS

- Ardisson J. D., Persiano A. I. C., Ladeira L.O., Batista F.A., 1997, Magnetic improvement of R_2Fe_{17} compounds due to the addition of fluorine, *J. Mater. Sci Lett*, **16**(20),1658-1661.
- Christodoulou N. C., Takeshita T., 1993, Hydrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, *J. Alloys Comp.*, 194 113-114.
- Coey, J.M.D., Sun H., Otani Y., 1990, A new family of rare earth nitrides, Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, October, , Pittsburgh , USA 36-57.
- Dempsey, N.M., Wendhausen P.A.P., Gebel B., Müller K.-H., Coey J.M.D., 1996, Improvement of the properties of HDDR $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. *J. Magn. Magn. Matter.* 157/158 99-100.
- Leite, J., 1999, Estudo de viabilidade na produção de intersticiais na liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ processada em plasmas excitados por microondas, Tese de Doutorado, UFSC, Brasil.
- Müller, K.-H., Cao L., Dempsey N.M., Wendhausen P.A.P., 1996, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Interstitial magnets, *J. Appl. Phys.* **79** (8), 5045-5050
- Pinto A. V A., Taylor T.R., 1999, N_2 plasma source using direct injection of microwave from a domestic oven magnetron into cylindrical cavity, XIX CBRAVIC, Campinas, SP, Brasil.
- Queiroz, Pinto V.A., Taylor T.R, Hammes G, 2000, Processamento de pós-metálicos em reatores de plasma, Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Agosto, Natal RN Brasil.
- Skomski, R., Murray C., Breenan S., Coey M. D., 1993, Interstitial modification of rare-earth intermetallics, *May Appl. Phys.* **73** (10) 6940-6942.

THE INFLUENCE OF MIXTURES OF H₂ AND CH₄ WITH N₂ ON THE PRODUCTION OF INTERSTITIAL Sm₂Fe₁₇N_x IN MICROWAVE EXCITED PLASMAS

Abstract. We have investigated the effect of N₂ plasmas and plasmas with gas mixtures (N₂ + H₂), (N₂ + CH₄) and (N₂ + H₂ + CH₄) on the magnetic properties of Sm₂Fe₁₇ powders. In all tests the pressure and temperature in the plasma reactor were fixed at 0.27 kPa (2 Torr) and 798 K. Nitriding was studied as a function of the following process variables: Process time (to a maximum of 7,2 10³ s with the mixture (N₂+H₂) and equal flow rates of 20 sccm; H₂ varying from 0 to 16 % in (N₂+H₂) mixtures (fixed 2.4 10³ s process time and N₂ flow of 100 sccm); CH₄ varying from 0 to 10 % (fixed 2.4 10³ process time and N₂ flow of 200 sccm). In relation to pure N₂ we observed that the addition of H₂ increases: the remanence from 0,75T to 0,96 T, the maximum energy product from 12 to 20 kJ/m³ and 3) and does not alter the value of the coercivity. Use of the mixture (N₂+CH₄) increases the coercivity by a factor of three compared to the use of (N₂ + H₂). The best overall improvement of magnetic properties was obtained with the mixture (N₂+H₂+CH₄) with determined flow rates and gas proportions.