

PROCESSAMENTO DE PÓS METÁLICOS EM REATORES 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).

O fracionamento mecânico da liga é feito após a nitretação, pois o intersticial gerado é menos susceptível a oxidação do que a liga mãe. Realizada sob condições controlada a moagem

tende, nas primeiras horas do processo, a promover uma melhoria do endurecimento do material magnético (caracterizado pelo aumento da coercividade magnética). Todavia, com o aumento do tempo de moagem, observa-se uma degradação generalizada das figuras de mérito associadas às propriedades magnéticas da liga nitretada, Leite (1999). De um modo geral admite-se que a redução do tamanho das partículas favorece o isolamento de monodomínios magnéticos, fator decisivo para o endurecimento magnético do material. Todavia não há como evitar que a redução mecânica do tamanho das partículas seja seguida de amorfização com conseqüente redução do grau de cristalinidade e perda do N₂ intersticial. O fracionamento do material, para além de um tempo crítico de moagem (tamanho do grão) promove, dentre outros efeitos indesejáveis, o desbalanceamento na composição do intersticial favorecendo a ação de agentes oxidantes que comprometem a composição da liga devido a reatividade dos elementos básicos, Sm/Fe.

Um efeito desejável para melhoria geral das propriedades magnéticas segue sendo a redução do tamanho das partículas pois permite que nos aproximemos do monodomínio, unidade fundamental do imã ideal. Todavia no processamento convencional não há alternativa visível para a redução do tamanho do grão além da moagem mecânica, que invariavelmente é seguida da amorfização cujas conseqüências indesejáveis acabam de ser mencionadas. Tentando ultrapassar essas dificuldades, além de outras cuja relevância não cabe aqui discutir, demos início a busca de um meio alternativo de processamento da liga mãe, Sm₂Fe₁₇. Nesta busca alcançamos o desenvolvimento de um sistema de processamento original, um reator de plasma excitado por microondas, Pinto e Taylor (1998). Desde então novas perspectivas nos tem animado na exploração das potencialidades do novo sistema de processamento. Originalmente o sistema operava apenas gerando plasma de N₂ então decidimos implementar plasmas excitados por microondas e alimentados com fluxos de misturas gasosas, em particular: N₂+H₂, N₂+CH₄, N₂+CH₄+H₂. As espécies ativas geradas pelas misturas gasosas que alimentam o plasma, segundo nossa interpretação atual, promovem: a remoção de impurezas superficiais (C); a remoagem do pó da liga (H); a nitretação (N); e possivelmente também alguma carbonetação (C) do material.

2. Experimental

A partir do lingote a liga Sm₂Fe₁₇ é pulverizada pelo uso do processo HD (*hydrogen decripitation*) seguida de leve moagem mecânica manual. O pó obtido é peneirado e apenas partículas com tamanho < 38 µm são selecionadas, sendo a seguir mergulhadas em tolueno para proteção, evitando-se assim o contato prolongado com o ar. Uma distribuição característica do tamanho de partículas do pó, que é levado ao reator para processamento, está apresentada no gráfico da Figura 1.

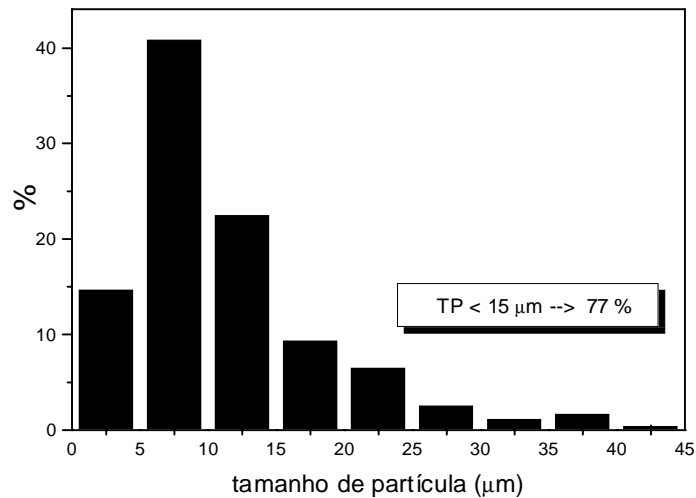


Figura 1 Distribuição do tamanho de partículas na liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ peneirada após o processo HD (*hydrogen decipitation*).

Para processamento uma fração do pó (ao redor de 50 mg por amostra) é retirada do tolueno e levada ao reator, onde se faz vácuo para remoção do tolueno protetor antes do início do processamento. Um esquema geral do sistema de processamento desenvolvido para o presente propósito é mostrado na Figura 2.

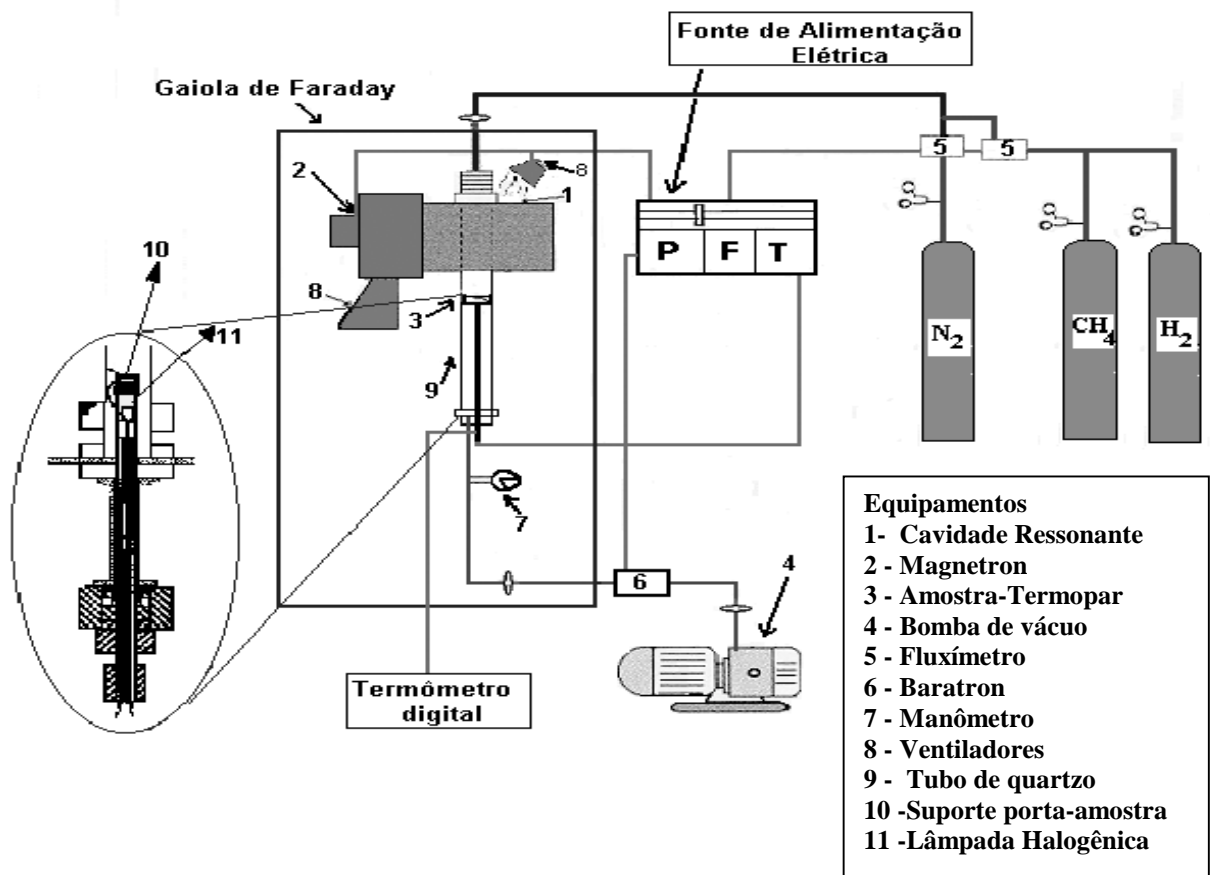


Figura 2 Diagrama geral do sistema de processamento da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Essencialmente o processador está constituído por:

- a) um sistema de alimentação elétrico, que fornece energia aos controladores de fluxo, monitores e controlador de temperatura; ao gerador de microondas; bomba de vácuo; *baratron*; e ventiladores de arrefecimento.
- b) um conjunto de tubos de gases cujas válvulas e fluxímetros permitem o controle, monitoramento e seleção de fluxos das misturas gasosas a serem usadas no processamento.
- c) um reator (protegido por uma gaiola de Faraday por motivo de segurança) constituído do *magnetron* e cavidade ressonante, e do tubo de quartzo, que dá acesso visual ao processamento, e abriga o forno alimentado por lâmpada halogênica, sobre a qual repousa o suporte do porta amostra.

No processamento as variáveis de controle são: o tempo e a temperatura de processamento; o fluxo e misturas dos gases; a pressão no reator e a massa da amostra. Para nossos propósitos atuais a investigação experimental permitiu que alguns dos parâmetros de controle fossem fixados ao redor do melhor desempenho do sistema. Assim, tendo em conta a capacidade do porta amostra, a massa das amostras foi fixada em $50 \cdot 10^{-6}$ kg por ensaio. Para uma tal massa, após diversas tentativas, estabelecemos que se poderia fixar o fluxo de N_2 em $2,0 \cdot 10^{-6}$ kg/s [100 sccm] com tempo de nitretação e hidrogenação entre $1,2 \cdot 10^3$ e $2,4 \cdot 10^3$ s. Posto isso, nossas variáveis de investigação aqui apresentadas limitam-se a explorar a dependência de algumas propriedades magnéticas como função: a) dos componentes da mistura no fluxo gasoso; b) tempo de utilização do metano no processo (para um fluxo fixo de $8 \cdot 10^{-8}$ kg/s [4 sccm]).

Para as medidas de momento magnético foram confeccionadas amostra esféricas para uso no magnetômetro de amostra vibrante (VSM) (diâmetro da amostra $[4,2 \pm 0,1] \cdot 10^{-3}$ m). Para a produção de amostras com alinhamento magnético o pó processado é misturado a um polímero, acondicionado em uma forma esférica, e posto para curar em um campo de 1,5 T. O erro estimado para as medidas de momento no magnetômetro é inferior a 2 % do valor nominal. Para as medidas granulométricas o pó é embutido em baquelite e/ou examinado diretamente no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3. Resultados e Discussão

No gráfico da figura 3 apresentamos um resumo das medidas efetuadas no decorrer da experimentação com as misturas de fluxos gasosos. Para as medidas aqui apresentadas escolhemos duas figuras de mérito representativas para nossos atuais propósitos. A grandeza $D_j = J_f - J_d$, sendo J_f e J_d medidas associadas aos momentos magnéticos na direção de fácil e difícil magnetização, respectivamente. Deste modo a grandeza D_j está associada à anisotropia magnética e pode ser usada qualitativamente como um indicativo do grau de nitrogênio e/ou carbono intersticial agregado à liga mãe durante o processamento.

A grandeza representada pelo símbolo $\mu_0 j H_c$ refere-se coercividade magnética do material. Ela representa uma medida da intensidade do campo magnético que deve ser aplicado à amostra de modo a tornar nulo seu momento magnético. (Observe que para melhor aproveitamento da escala do eixo vertical o valor efetivo de coercividade aparece multiplicado por 10). Este parâmetro está associado à uma propriedade magnética extrínseca ou seja está associada à microestrutura do material. Sob o ponto de vista granulométrico o crescimento deste parâmetro reflete um fracionamento mais fino da partícula na liga processada. Este indicativo magnético, de que o processamento reduz consideravelmente o tamanho das partículas que compõem a amostra será documentado em fotomicrografias apresentadas a seguir. Para o processamento cujos resultados estão na figura 3 foram fixadas as seguintes condições de operação do reator: $T = 798$ K; $t = 1,210^3$ s; $Flx(N_2) = 100$ sccm; $Flx(CH_4;H_2) = 4$ sccm; $P = 253$ Pa (1,9 Torr).

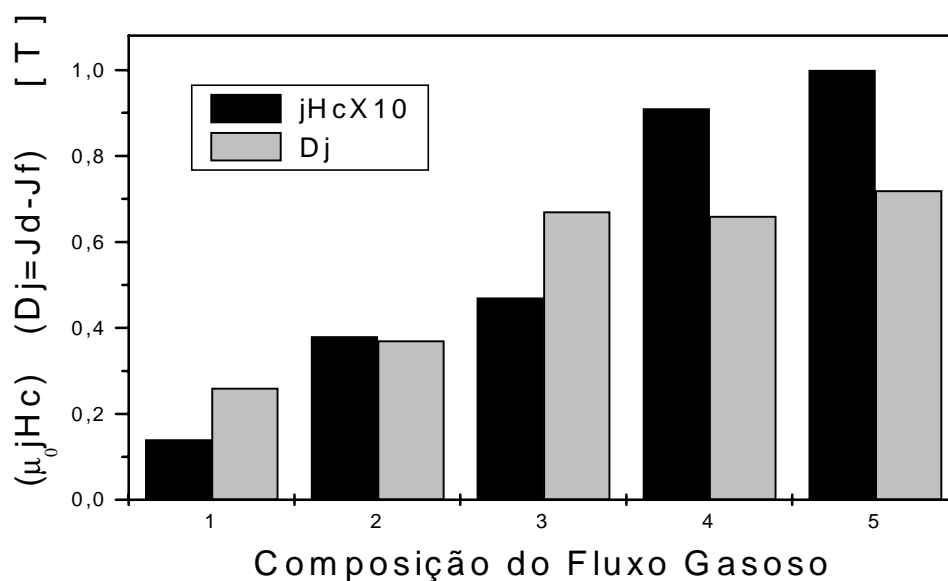


Figura 3 Composição dos fluxos gasosos:

- 1 Liga virgem (Sm_2Fe_{17}) sem qualquer tratamento
- 2 Processamento : N_2 (100 sccm)
- 3 Processamento : N_2 (100 sccm) + H_2 (4 sccm)
- 4 Processamento : N_2 (100 sccm) + CH_4 (4 sccm)
- 5 Processamento : N_2 (100 sccm) + [$CH_4 + H_2$] (4 sccm)

Do gráfico podemos inferir que, para efeito da coercividade (e portanto redução do tamanho de partícula), a contribuição do metano é decisiva. Observa-se que nas misturas gasosas 4 e 5, onde há participação do metano na mistura de alimentação do plasma, o valor associado a coercividade cresce por um fator ao redor de 4 ou mais.

Nota-se também que, com a inclusão do hidrogênio e/ou metano na mistura gasosa, o valor associado a anisotropia magnética, D_j , parece ter alcançado um valor de saturação. Estes gases foram deliberadamente incluídos na mistura, com a função de remover o oxigênio superficialmente adsorvido na superfície da liga, facilitando o processos de nitretação. Embora os dados presentes não parecem distinguir a ação do hidrogênio da do metano, dados complementares mostram que pequenas mudanças no processamento (essencialmente na temperatura, na pressão, no fluxo ou percentuais dos componentes da mistura no reator), distinguem o efeito superior da ação do metano sobre o hidrogênio na mistura.

Na figura 4 duas fotomicrografias onde a textura de grão é apresentada. Para foto da esquerda temos o pó da liga mãe, Sm_2Fe_{17} , sem qualquer processamento. Na foto à direita a liga sofreu um processamento com uma mistura gasosa equivalente às condições do processamento 5 da figura anterior, i.e. $T = 798 \text{ K}$; $t = 1,2 \cdot 10^3 \text{ s}$; $Flx(N_2) = 100 \text{ sccm}$; $Flx(CH_4+H_2) = 4 \text{ sccm}$; ($1 \text{ sccm} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}$); $P = 253 \text{ Pa}$ (1,9 Torr). Claramente vemos na foto da direita o aumento dos finos, que devido as fortes interações magnéticas, aparecem presos às partículas maiores.

Assim, uma correlação entre o aumento da propriedade magnética, coercividade, (medida no VSM e associada ao processamento com mistura gasosa contendo metano, conforme apresentado e discutido em relação a figura 3) e o tamanho de partícula (conforme fotomicrografias apresentadas na figura 4) pode ser estabelecida de maneira inequívoca.

Os aglomerados formados, devido as fortes interações magnéticas, impedem a separação dos finos por peneiramento e inviabilizam a utilização dos recursos correntes em granulometria para que um perfil de distribuição de tamanho de partículas possa ser realizado.

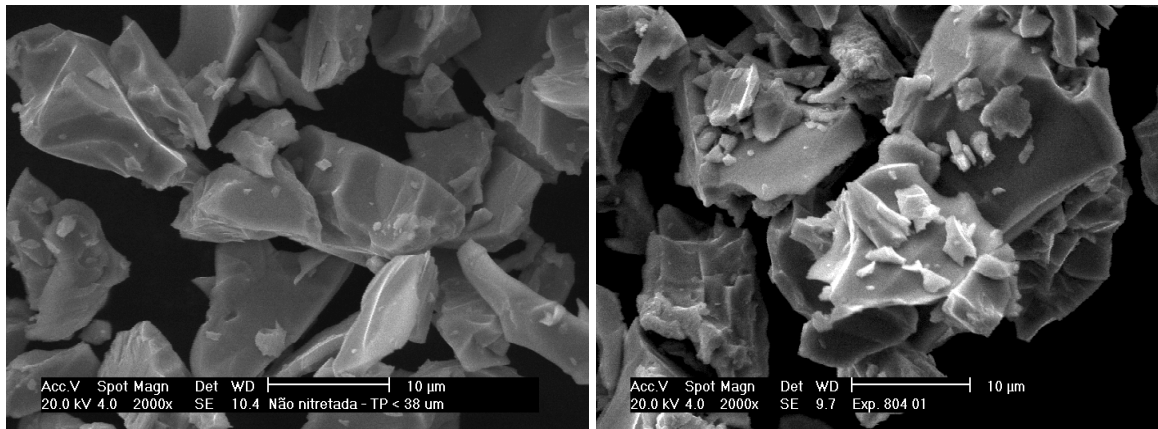


Figura 4 Fotomicrografias ilustrando detalhes da textura do pó da liga em estudo e evidenciando a formação de finos no processamento. Na foto da esquerda temos a liga mãe antes do processamento. Na foto da direita a liga processada por plasma com a mistura e condições descritas no texto.

Na figura 5 apresentamos os resultados experimentais para a determinação do tempo necessário de manutenção do metano na mistura gasosa. Esta questão é de sobremaneira relevante pois, após certos tempos/concentrações do metano na mistura do plasma, é possível observar depósito de carbono nas paredes do tubo de quartzo. Por extensão, o depósito se faz nas demais partes internas do reator, inclusive sobre a superfície da amostra o que determina deterioração de algumas das propriedades magnéticas do produto da nitretação.

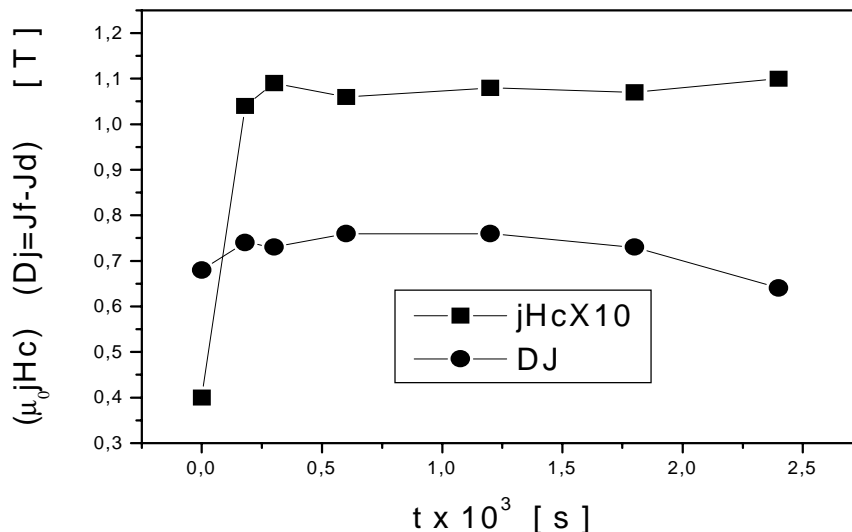


Figura 5 Desempenho de algumas propriedades magnéticas como função do tempo de manutenção do metano na mistura. Para demais detalhes do processamento veja texto.

Na obtenção dos dados referentes a figura 5 os seguintes parâmetros de processamentos foram fixados no reator: $T = 798 \text{ K}$; $t = 2,4 \cdot 10^3 \text{ s}$; $\text{Flx}(\text{N}_2) = 100 \text{ sccm}$; $\text{Flx}(\text{CH}_4+\text{H}_2) = 4 \text{ sccm}$ ($1\text{sccm} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}$); $P = 253 \text{ Pa}$. A variável de controle, neste caso, era o tempo de manutenção do metano na mistura do processamento.

Um fato notável e de relevante interesse é que o efeito removedor do oxigênio adsorvido na superfície, motivo pelo qual o metano foi incluído na mistura, acontece em intervalos de tempo muito reduzidos. Devido a dificuldade de se estabelecer equilíbrio térmico no reator para intervalos de tempo inferiores a 200 s no início do processamento, a otimização do tempo de manutenção do metano na mistura é uma medida difícil de ser realizada. Nossa estimativa é que, contornada a questão do equilíbrio térmico, o fenômeno promovido pelo metano não necessita mais que umas poucas dezenas de segundos para se efetivar. Muito provavelmente se deve creditar essa especial efetividade do metano, às espécies ativas geradas pela ação dissociativa do plasma sobre o elementos da mistura gasosa no reator. Observe que embora um efeito de saturação tenha sido alcançado para a coercividade, o gráfico mostra também que o parâmetro D_j , associado a anisotropia magnética, passa por um máximo ao redor de 10^3 s após o que inicia seu declínio. Uma interpretação possível para este fato é que o excesso de metano na mistura deu início ao depósito de carbono sobre a superfície da amostra com conseqüente deterioração da propriedade.

4. Conclusões

Os resultados alcançados no processamento da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em plasma excitado por microondas com alimentação por fluxo de misturas gasosas, para a produção de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, parece ser uma técnica bastante promissora para produção de intersticiais. Além da eficiência diferenciada no que diz respeito a consumo de energia e tempo de processamento, já anteriormente constatadas, a atual eliminação da etapa de remoagem mecânica para endurecimento do intersticial, constitui-se em um diferencial significativo do atual processo em relação aos processamentos convencionais. Todavia, um quadro claro da fenomenologia envolvida, na técnica ora apresentada, ainda não foi alcançado. Continuamos explorando as variáveis experimentais na busca de uma modelagem mais satisfatória aos fenômenos envolvidos.

5. Referências

- Coey, J. M. D, and Sun, L. H. , 1990, J Magn. Magn. Mat. **87**, L251
- Coey, J. M. D., 1996, Ed. "Rare-Earth Iron Permanent Magnets" Oxford Sci. Publ. New York. 512p
- Leite J. P., 1999 "Estudo da Viabilidade do Uso de Luxo e Plasma de N_2 na Nitretação da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$." Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC Brasil.
- Pinto, Abio V. A. and Taylor, Ted R., 1998, Brazilian J. Vacuum App. **17**(2), 58p
- Kobayashi, K. (1944) 'Some aspects of the Present Status of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Nitrides' 13th Int. Workshop on RE Magnets & Their Applications, Birmingham, 717 p
- Wendhausen, P. A. P., 1995, "Magnetische Härtung Interstitieller Samarium-Eisen-Verbindungen" Tese de doutorado, Von der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden, Alemanha , 98p