



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# ESTUDO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS MAGNÉTICAS DE SAMÁRIO-COBALTO OBTIDAS POR REDUÇÃO-DIFUSÃO CALCIOTÉRMICA

**HIDETOSHI TAKIISHI**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.

**Orientador:** Dr. José Octavio Armani Paschoal

São Paulo

1993



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO E  
CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS MAGNÉTICAS  
DE SAMÁRIO-COBALTO OBTIDAS POR  
REDUÇÃO-DIFUSÃO CALCOTÉRMICA**

**HIDETOSHI TAKIISHI**



Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. José Octavio Armani Paschoal

**São Paulo**

**1993**

Aos meus pais,  
meus irmãos e a  
Bilica.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Octávio Armani Paschoal, pela orientação, pelas sugestões e pelo apoio na execução desta dissertação.

Aos meus amigos pelos constantes incentivos na realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma colaboraram com o andamento e conclusão deste trabalho, nas realizações das análises e de auxílio técnico.

Em especial a Elza Ullrich, pela prestativa colaboração durante a realização deste trabalho.

A Rosa Ana Conti, do Centro de Materiais Refratários (FAENQUIL-LORENA), pela realização de análises do teor de oxigênio.

Ao Nilton Morimoto e Weliton Matsumura, da EPUSP, pelas análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura.

Ao Sergio Okada, pelas análises de caracterização magnética.

Ao Pedro Humberto da Silva, pela execução das fotos deste trabalho.

## ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
I- INTRODUÇÃO.....	1
II- DESENVOLVIMENTO DE ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE TERRAS RARAS - METAIS DE TRANSIÇÃO(3d).....	5
II.1- MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	5
II.2- ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS -METAIS DE TRANSIÇÃO(3d).....	13
II.3- DESENVOLVIMENTO DE ÍMÃS DE TR-Co <sub>5</sub> .....	16
II.4- ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DOS ÓXIDOS DE TERRAS RARAS COMPARADA COM ÓXIDOS DE OUTROS METAIS.....	18
II.5- SISTEMA SAMÁRIO - COBALTO.....	19
II.6- MAGNETISMO BÁSICO DOS COMPOSTOS DE TERRAS RARAS - METAIS DE TRANSIÇÃO.....	28
II.6.1- Temperatura de Curie.....	29
II.6.2- Anisotropia Magnética.....	30

II.7-	TIPOS DE ÍMÃS COMERCIAIS DEFINIDOS PELA COMPOSIÇÃO DA LIGA.....	32
II.8-	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE ÍMÃS TR-Co.....	35
II.8.1-	Métodos de Fabricação.....	35
II.8.1.1-	Preparação de Ligas TR-Co pelo Método de Fusão.....	36
II.8.1.2-	Preparação de Ligas TR-Co pelo Método de Redução Calciotérmica.....	37
II.8.2-	Comparação entre os Processos de Fusão e Redução Calciotérmica.....	41
II.9-	QUALIDADE DO PÓ DAS LIGAS.....	43
II.10-	PROCESSAMENTO DE ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS POR METALURGIA DO PÓ.....	44
II.11-	OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO.....	48
III-	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
III.1	MATÉRIAS PRIMAS.....	49
III.1.1-	Óxido de Samário, Cobalto e Cálcio.....	49

III.1.2-	Ligas de $\text{SmCo}_5$ e $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ Obtidas por Fusão.....	49
III.1.3-	Gases.....	50
III.2-	MÉTODO UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DA LIGA	
	$\text{SmCo}_5$ .....	50
III.3-	MÉTODO UTILIZADO PARA PRODUÇÃO DE ÍMÃS	
	$\text{SmCo}_5$ .....	54
IV-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
IV.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	61
IV.1.1-	Óxido de Samário - $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .....	61
IV.1.2-	Cobalto e Cálcio.....	63
IV.1.3-	$\text{SmCo}_5$ e $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ Obtidos por Fusão.....	64
IV.2-	PROCESSO DE REDUÇÃO -DIFUSÃO CALCIOTÉRMICA.....	68
IV.2.1-	Influência da Atmosfera de Reação de R-D.....	68
IV.2.2-	Influência do Excesso de Óxido de Samário.....	73
IV.2.3-	Influência do Excesso de Agente Redutor.....	76

IV.2.4-	Influência do Tempo da Reação de R-D.....	79
IV.2.5	Influência da Temperatura da Reação de Redução-Difusão.....	82
IV.2.6-	Estudo da Reação R-D em 02 Patamares Isotérmicos.....	84
IV.3	SINTERIZAÇÃO.....	87
IV.3.1-	Sinterização de Ímãs $\text{SmCo}_5$ com Pós Importados...	87
IV.3.2-	Sinterização de Ímãs $\text{SmCo}_5$ com Pós Preparados neste Trabalho.....	89
V-	CONCLUSÕES.....	94
VI-	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

**ESTUDO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS MAGNÉTICAS  
DE SAMÁRIO - COBALTO OBTIDAS POR REDUÇÃO - DIFUSÃO CALCIOTÉRMICA.**

**HIDETOSHI TAKIISHI**

**RESUMO**

A aplicação de ímas permanentes de terras raras aumentou significativamente nos últimos 20 anos, em parte, devido aos novos projetos, que incluem situações onde coexistem altos campos desmagnetizantes e altas temperaturas, associados à necessidade de miniaturização de componentes e, também em substituição aos ímas de Alnico onde se requer alto desempenho. As características mais importantes destes ímas referem-se às suas propriedades magnéticas, tais como: alto produto de energia, de 5 a 10 vezes superior ao dos ímas convencionais; alta coercividade e alta temperatura de Curie.

Os dois maiores sub-grupos dos ímas permanentes de terras raras englobam a família de ligas à base de terras raras - cobalto (especialmente  $\text{SmCo}_5$ ) e a família de ligas terras raras - ferro (em particular, a liga  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). Os dois métodos mais utilizados na preparação dessas ligas magnéticas são o de fusão e o de redução calciotérmica.

No presente trabalho realizou-se um estudo do processo de redução - difusão calciotérmica para obtenção da liga magnética  $\text{SmCo}_5$ . Foram avaliadas algumas variáveis de processo, como o teor em excesso de óxido de samário e do cálcio metálico, a temperatura e o tempo de reação. Foram preparados ímãs de  $\text{SmCo}_5$  com as ligas produzidas, obtendo-se produtos de energia da ordem de 10-13 MGOe.

THE STUDY OF THE PROCESS OF THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION  
OF COBALT - SAMARIUM MAGNETIC ALLOYS BY CALCIOTHERMIC  
REDUCTION - DIFFUSION.

HIDETOSHI TAKIISHI

ABSTRACT

The application of rare earth permanent magnets has been increasing in the last 20 years. These magnets are replacing the Alnico magnets where high performance is required and for new designs where high demagnetization fields, high temperature and component miniaturization are necessary. The most important characteristics of these materials refers to their magnetic properties such as: high energy product (5 to 10 times superior to the conventional magnets), high coercivity and high Curie temperature.

The two main sub-groups of rare earth permanent magnets are: rare earth - cobalt magnets, specially  $\text{SmCo}_5$  and rare earth - iron, mainly  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . The two most common methods used in the preparation of magnetic alloys are: fusion and calciothermic reduction.

In this work the reduction - diffusion calciothermic process for the obtention of the magnetic alloy  $\text{SmCo}_5$ , was studied. Some processing parameters such as the excess of samarium oxide and reducing agent, time and temperature of the reaction, were evaluated.  $\text{SmCo}_5$  magnets were prepared with the produced alloys. This allowed the obtention of magnets with an energy product of 10-13 MGOe.

## I- INTRODUÇÃO

Os materiais magnéticos permanentes desempenham uma grande função tecnológica, devido a sua ampla variedade de aplicações industriais, principalmente nas áreas automotivas, transportes, aeroespaciais, informática, medicina e eletrodomésticos. Esta importância deriva da sua capacidade de ação, de atração e repulsão, sem necessidade de contato com outro material e por fornecer um fluxo magnético permanente sem consumo adicional de energia, conseqüentemente, diminuindo o custo de operação dos equipamentos[1,2,3,4].

O crescimento das aplicações dos ímãs permanentes é consequência em grande parte, da melhoria nas suas propriedades magnéticas, que possibilitou aos projetistas e engenheiros desenvolverem novos produtos e projetos, e miniaturizarem equipamentos, tornando-os mais leves e eficientes.

No século XVIII foram desenvolvidos os primeiros materiais magnéticos à base de aço-carbono, que permaneceram até o final do século XIX. O surgimento de novos ímãs permanentes teve início em 1932, com o desenvolvimento de uma nova série de ligas pesquisadas por T. Mishima da Universidade de Tóquio. A composição destas ligas era basicamente de alumínio-níquel, balanceada com ferro. A pesquisa destes materiais se prolongou por 20 anos, quando foram estudados os efeitos de adições de diversos elementos de liga e variações no processamento, que proporcionaram um significativo aumento no produto de energia. O cobalto mostrou-se o mais importante elemento da liga,

contribuindo para o desenvolvimento da primeira grande família de ímãs permanentes, denominada de alnico, constituída por Al, Ni e Co.

Os ímãs à base de alnico dominaram rapidamente o mercado de ímãs permanentes, e ainda hoje são empregados em várias aplicações industriais. Nos anos 50, foram desenvolvidos os ímãs cerâmicos, denominados ferrites, que se tornaram a segunda grande família de materiais magnéticos permanentes e ultrapassaram rapidamente os alnicos em consumo no final dos anos 60. Embora as ferrites sejam inferiores ao melhor ímã de alnico em relação ao produto de energia, elas apresentam maior coercividade. Uma grande vantagem das ferrites é o seu baixo custo e, conseqüentemente, menor custo por unidade de energia.

Em adição ao seu baixo custo e alta coercividade, as ferrites oferecem uma alta resistividade, sofrendo perdas desprezíveis quando expostas a campos alternados. Sua maior desvantagem é a baixa temperatura de Curie, levando rapidamente a um decréscimo na remanência e coercividade com o aumento da temperatura<sup>[1,2]</sup>.

A terceira maior família de materiais magnéticos permanentes, desenvolvida a partir dos anos 50, se compõe de ligas metálicas à base de terras raras, principalmente samário e neodímio. As pesquisas com estas ligas tiveram início somente nos anos 50 com a existência dos metais de terras raras em quantidades suficientes. Vários grupos de pesquisadores iniciaram estudos sobre as propriedades dos compostos intermetálicos com terras raras e metais de transição-3d, culminando com o desenvolvimento de vários tipos de ímãs comerciais de terras raras, nos últimos 20 anos. Em 1970, ímãs

densos de  $\text{SmCo}_5$  foram produzidos por sinterização em fase líquida a partir de um pó alinhado magnéticamente, formando a primeira geração dos ímãs de terras raras. As propriedades observadas nestes ímãs foram muito superiores, em produto de energia e coercividade, em relação aos alnicos e ferrites, chegando a atingir valores da ordem de 20 MGOe<sup>[5]</sup> no produto de energia.

A segunda geração dos ímãs de terras raras foi desenvolvida com os compostos tipo  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$ , com adições de ferro e cobre. Com o auxílio de tratamentos térmicos, foi possível produzir uma microestrutura com precipitados finos, incluindo a fase (1:5), obtendo-se produtos de energia superiores aos ímãs  $\text{SmCo}_5$ <sup>[6,7]</sup>.

No final da década de 70 procurou-se desenvolver novos ímãs permanentes de terras raras sem adição de cobalto, em virtude do alto custo e problemas de fornecimento deste elemento.

Em 1983, a Sumitomo e a General Motors desenvolveram os primeiros ímãs comerciais à base de neodímio-ferro-boro, que tornaram-se a terceira geração de ímãs permanentes de terras raras<sup>[8,9]</sup>.

Os ímãs de Nd-Fe-B apresentam um produto de energia superior aos ímãs de TR-Co e um custo inferior devido ao Fe e Nd serem mais abundantes e baratos do que o Co e Sm. A grande desvantagem é a sua baixa temperatura de Curie.

Os ímãs de terras raras representam, atualmente, cerca de 30% do mercado total dos ímãs permanentes. Os ímãs de alnico tem sido substituídos gradualmente pelas ferrites de baixo custo e pelos ímãs de terras raras para aplicações onde se requer alta performance.

A produção dos ímãs de terras raras - metais de transição está dividida em duas etapas. A primeira, engloba a preparação das ligas magnéticas, sendo os processos mais utilizados os de fusão e de redução calciotérmica. Na segunda, tem-se a fabricação dos ímãs a partir das ligas, sendo que a técnica mais utilizada é a da metalurgia do pó.

O estudo para a obtenção de ímãs permanentes à base de terras raras (Sm-Co, Nd-Fe-B) com alto produto de energia, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), teve início em 1986, com o desenvolvimento do método de redução-difusão calciotérmica. Dada a grande importância desse método para a produção de ligas à base de terras raras, principalmente devido ao baixo custo que esse processo oferece em relação ao da fusão, procurou-se, no presente trabalho, estudar e otimizar o processo de redução-difusão calciotérmica na preparação de ligas de samário-cobalto. Para tanto, variou-se a composição dos reagentes (óxido de samário e cálcio metálico) bem como alguns parâmetros do processo de redução-difusão, como temperatura e tempo de reação.

## II- DESENVOLVIMENTO DE ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE TERRAS RARAS - METAIS DE TRANSIÇÃO(3d).

### II-1. MATERIAIS MAGNÉTICOS.

Os materiais magnéticos estão divididos em dois grupos: os magneticamente moles, que são facilmente magnetizados e desmagnetizados, e os magneticamente duros, que são difíceis de ser magnetizados e/ou desmagnetizados. Esta diferença é observada diretamente nos ciclos de histerese destes materiais, apresentados na Figura II.1, que mostra a dependência da magnetização  $M$  em função do campo aplicado  $H$ .

Os materiais magnéticos moles apresentam uma curva de histerese estreita, com baixa coercividade  $H_c$ , sendo que a magnetização segue a variação do campo aplicado quase sem histerese, ou seja, sem perdas, Figura II.1(a). Os materiais magnéticos duros ou permanentes apresentam um alto  $H_c$ , obtendo-se um ciclo de histerese largo e na forma retangular, Figura II.1(b) [10].

Os materiais magnéticos são sempre ferro- ou ferrimagnéticos, ou seja, os momentos magnéticos estão alinhados, existindo uma magnetização intrínseca destes materiais. Esta magnetização intrínseca deve ser tão alta quanto possível; as ligas ferromagnéticas apresentam magnetização intrínseca superior às ferrites cerâmicas ferrimagnéticas; portanto, são melhores materiais magnéticos em relação a esta propriedade.

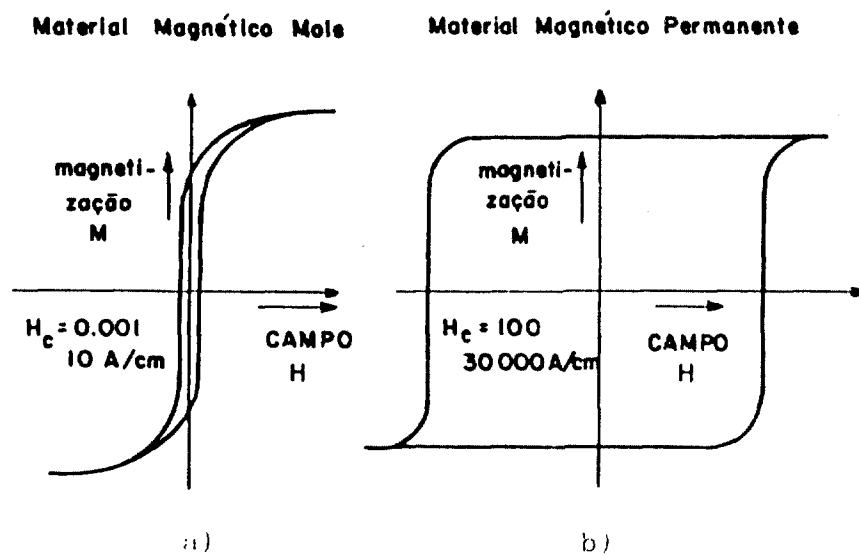


Figura II.1. Ciclos de histerese dos materiais magnéticos: (a) moles e (b) permanentes[10].

Embora existam alinhamentos espontâneos ou ordenamentos dos momentos nos ímãs obtidos com materiais ferro- e ferrimagnéticos, estes frequentemente não exibem um momento na rede na ausência de um campo aplicado. Isto é devido à existência de domínios magnéticos no material. Domínios são pequenas regiões internas, nas quais os dipolos magnéticos ou momentos magnéticos elementares são orientados pela troca de energia. A região de transição entre domínios é chamada de parede de domínio. A estrutura, o comportamento dos domínios e das

paredes dos domínios determinam muitas das propriedades magnéticas quando é aplicado um campo magnético nestes materiais.

O processo de magnetização dos materiais ferro- ou ferrimagnéticos envolve o movimento das paredes de domínio e rotação dos eixos de magnetização dos domínios. Na Figura II.2 está representado como a estrutura de domínio de um material magnético se altera quando é magnetizado até a sua saturação. Inicialmente, há 4 (quatro) domínios triangulares, a amostra está desmagnetizada e o momento magnético da rede é zero, tornando-se um monodomínio orientado na direção do campo aplicado no final do processo de magnetização.

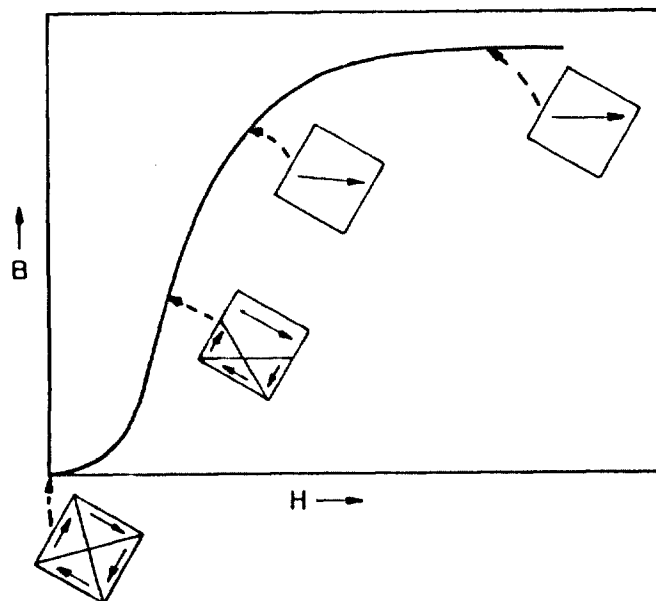


Figura II.2. Estrutura de domínios em seus vários estágios do processo de magnetização[11].

A histerese magnética é uma característica intrínseca muito importante dos materiais ferro- e ferrimagnéticos. Os materiais paramagnéticos, que é impossível de ser magnetizado completamente à temperatura ambiente, não apresentam esta propriedade. A Figura II.3 mostra ciclos de histerese dos materiais magnéticos. Esta curva possibilita definir vários parâmetros utilizados em magnetismo que caracterizam as principais propriedades magnéticas de um material.

Inicialmente, o material é magnetizado, sujeitando-o a um campo aplicado  $H$ , fazendo com que ocorra um alinhamento do momento magnético fundamental, iônico ou atômico, no material. Quando estão totalmente ordenados eles produzem uma magnetização  $M$  (momento magnético por unidade de volume), que é saturado até um valor  $M_S$ . A densidade do fluxo  $B$  é determinada por  $M$  e o campo aplicado  $H$ , que estão relacionados pela seguinte equação:

$$B = \mu_0 (H + M),$$

onde  $\mu_0$  é a constante magnética ( $4 \pi \times 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$ ).

Com o aumento do campo aplicado ( $H$ ) ocorre um aumento em  $B$ , portanto, não ocorre a saturação de  $B$ . Entretanto, quando ocorre a saturação de  $M$ , a densidade do fluxo magnético ( $B$ ) permanece praticamente inalterada e o valor máximo de  $B$ , que é a indução de saturação ( $B_S$ ), é determinado por extrapolação. Estas propriedades estão mostradas na Figura II.3. A variação de  $M$  e  $B$  com  $H$  está representada no ciclo de histerese, o qual mostra que, após  $H$  ser

reduzido a zero, uma certa densidade de fluxo ( $B_r$ , remanência) permanece e que um campo reverso ( $H_{CB}$ , força coerciva) é necessário para reduzir  $B$  a zero. Um grande campo reverso ( $H_{CM}$ ), que é a força coerciva intrínseca ( $H_{Ci}$ ), será necessário para reduzir  $M$  a zero, e em muitos materiais magnéticos permanentes os valores de  $H_{CM}$  são maiores ou iguais a  $H_{CB}$ . Variações em  $M$  e  $B$  são cíclicas, e  $H$  varia entre os limites mostrados ( $\pm H_{m\acute{a}x}$ ).

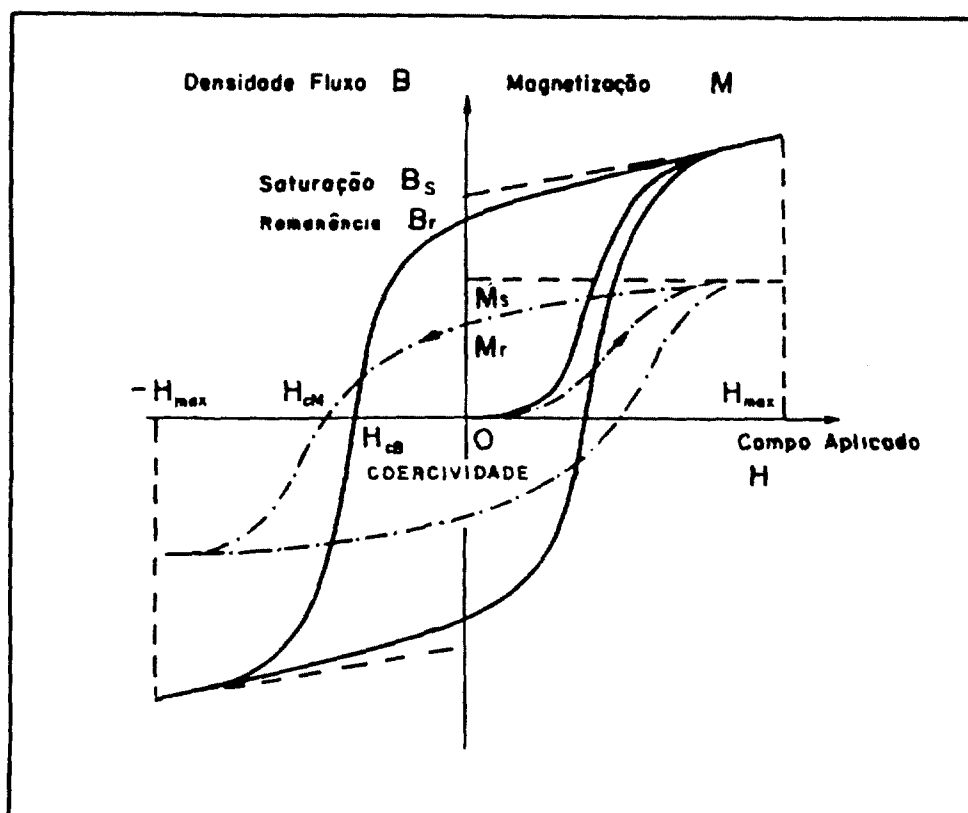


Figura II.3. Ciclos de histerese mostrando as principais características magnéticas: ciclo  $M/H$ , - - - - ; ciclo  $B/H$ , — [12].

Um bom material para ímãs permanentes deverá apresentar  $B_r$  e  $H_{CB}$  tão alto quanto possível, retendo, assim, a densidade de fluxo após magnetização e minimizando, desta forma, a influência dos campos aplicados externamente para resistir à sua desmagnetização. A curva no 2º quadrante do ciclo de histerese, que também é chamada de curva de desmagnetização, mostrada na Figura II.4(a), é de grande importância, porque, a partir dela, são determinadas as principais propriedades magnéticas que caracterizam os materiais magnéticos (como,  $B_r$  e  $H_{CB}$ ).

O produto de energia ( $B \times H$ ), cujo valor também é usado para caracterizar os materiais magnéticos, é determinado pela área do retângulo sombreado, construindo-se assim a curva mostrada na Figura II.4(b). O valor obtido como produto de energia máximo  $(BH)_{\text{máx}}$  determina o volume do material magnético necessário para se criar um determinado campo magnético em um certo espaço. Quanto maior for o valor de  $(BH)_{\text{máx}}$ , menor será o volume do ímã. O produto de energia é expresso em Megagauss Oersted (MGOe) no sistema CGS, ou kilojoule por metro cúbico ( $\text{kJm}^{-3}$ ) pela unidade do SI.

O desenvolvimento dos materiais magnéticos permanentes está intimamente ligado com os incrementos alcançados no valor do  $(BH)_{\text{máx}}$ , com as propriedades mecânicas dos ímãs, que permitiram a fabricação desses materiais na forma desejada, e com os custos de fabricação. O progresso destes ímãs, com respeito ao produto de energia está representado na Figura II.5[11,12,13].

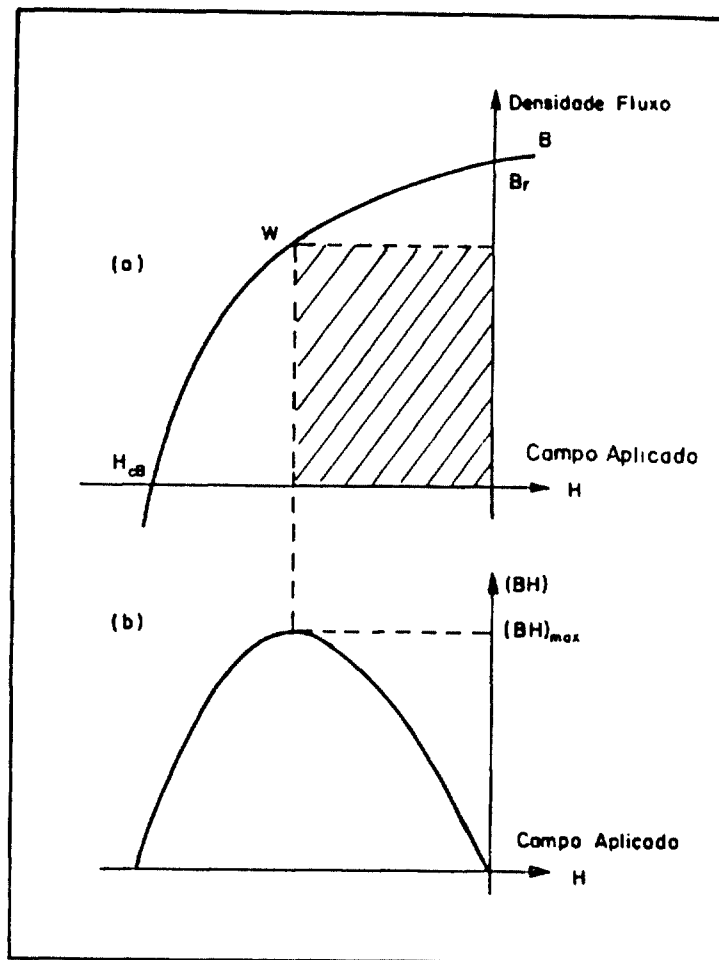


Figura II.4. (a) Ciclo de histerese no segundo quadrante mostrando o efeito do campo desmagnetizante. A área sombreada corresponde à condição de  $(BH)_{máx}$ . (b) Produto de energia em função do campo no segundo quadrante. As melhores condições correspondem ao  $(BH)_{máx}$  e no ponto de trabalho  $w$ [12].

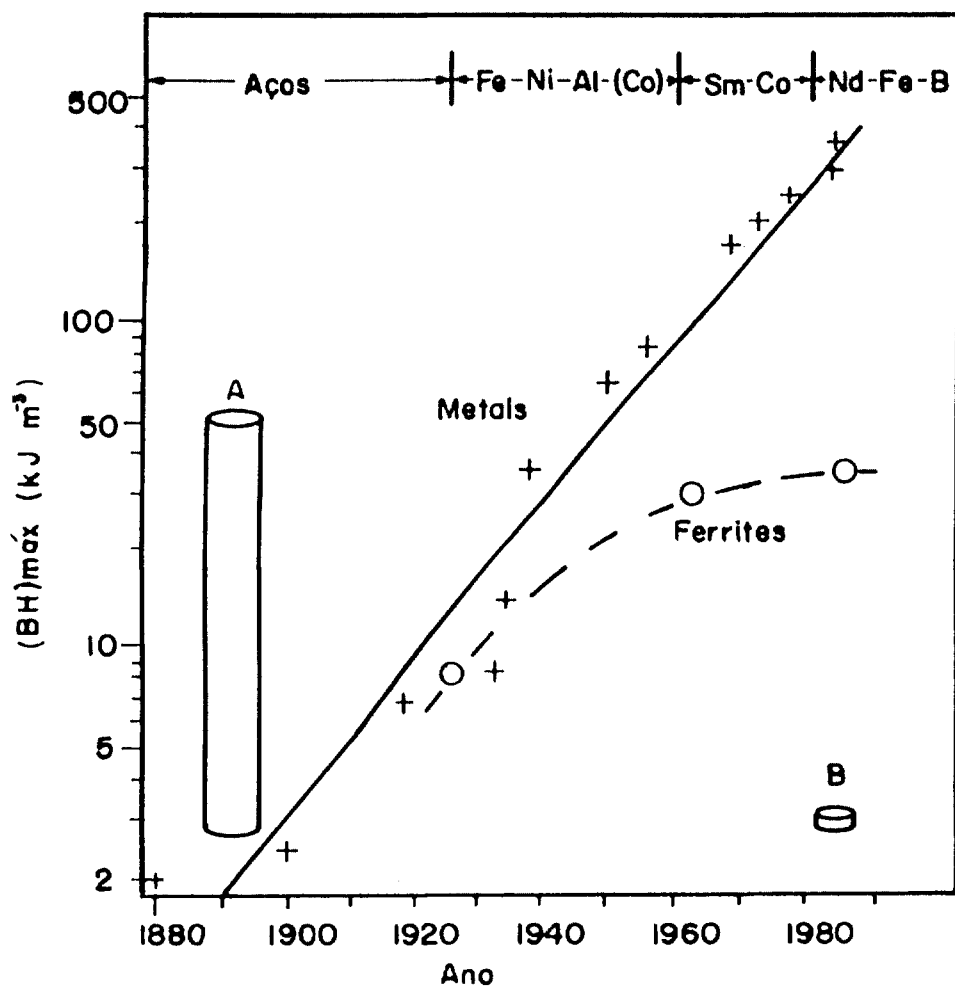


Figura II.5. Aumento do  $(BH)_{\text{máx}}$  dos melhores materiais magnéticos no último século. Valores em escala logarítmica, dos metais, das ligas e compostos intermetálicos mostram aproximadamente um crescimento linear. As ferrites tem atualmente aumentado muito pouco. A é um ímã de aço-carbono (1900). B é um ímã de terra rara à base de Nd-Fe-B (1987): ambos apresentam valores iguais de volume x  $(BH)_{\text{máx}}$  [12].

## II.2- ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS - METAIS DE TRANSIÇÃO(3d).

As propriedades magnéticas dos elementos da família das terras raras, ou da série dos lantanídeos, elementos com peso atômico de 57 a 71 da tabela periódica, estão relacionadas com suas estruturas eletrônicas. Esta série caracteriza-se pelo preenchimento gradual da camada 4f, que se satura com 14 elétrons. Esta série é dividida pelo gadolínio (Gd) em duas sequências. A primeira, anterior ao Gd, onde o preenchimento da camada 4f é menor do que a sua metade, e a segunda, posterior ao Gd, onde o preenchimento da camada 4f é maior do que a sua metade.

Os metais de terras raras existem em várias estruturas cristalinas (Tabela II.1) que são diferenciadas pela forma de empilhamento das camadas hexagonais. Estes metais, a temperaturas maiores do que a ambiente, são paramagnéticos, isto é, são impossíveis de se magnetizar, devido às interações de troca entre os dipolos atômicos e dos momentos magnéticos serem essencialmente livres e independentes um do outro. À baixas temperaturas, em particular, os compostos da segunda sequência são fortemente ferromagnéticos com vários tipos de ordenamento magnético, enquanto que o ordenamento magnético, na primeira sequência, ocorre a temperaturas muito menores. Esta diversidade no ordenamento magnético está ligada à natureza das interações magnéticas e à ação do campo cristalino ao nível dos átomos da família das terras raras, isto é, das propriedades da anisotropia magnetocristalina.

Tabela II.1. Algumas propriedades físicas dos lantanídeos[11].

Elemento	Ponto de fusão ( <sup>o</sup> C) Ponto de Ebulição ( <sup>o</sup> C)	Estrutura cristalina (faixa de existência [ <sup>o</sup> C])	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
La	920	dhex (-271 a 310)	6.17
	3469	cfc (310 a 868)	6.18
		ccc (> 868)	5.98
Ce	795	cfc (< -150)	8.23
	3469	dhex (-150 a -10)	6.77
		cfc (-10 a 730)	6.67
		ccc (> 730)	
Pr	935	dhex (< 798)	6.78
	3127	ccc (> 798)	6.64
Nd	1024	dhex (< 868)	7.00
	3027	ccc (> 868)	6.80
Pm	Instável	-	-
Sm	1072	Sm - tipo romb (< 917)	7.54
	1900		
Eu	826	ccc	5.26
	1439		
Gd	1312	hcp (< 1264)	7.89
	3000	ccc (> 1264)	
Tb	1356	hcp (< 1317)	8.27
	2800	ccc (> 1317)	
Dy	1407	hcp (< 1360)	8.54
	2600	ccc (> 1360)	
Ho	1461	hcp (< 966)	8.80
	2600		
Er	1497	hcp (< 917)	9.05
	2900		
Tm	1545	hcp (< 1004)	9.33
	1726		
Yb	824	cfc (< 798)	6.98
	1427	ccc (> 798)	
Lu	1652	hcp (< 1400)	9.84
	3327		

dhex = hexagonal dupla, cfc = cúbica de face centrada, ccc = cúbica de corpo centrado, hcp = hexagonal compacta

Os estudos com as ligas dos elementos da 1ª sequência de terras raras (TR), com os metais de transição (MT-3d), como manganês, ferro, cobalto e níquel, revelaram a existência de várias fases ferro- e ferrimagnéticas, impulsionando a pesquisa com estes materiais para serem utilizados como ímãs permanentes[14,15]. Os elementos usados para fabricação destes ímãs devem apresentar:

- 1) uma alta magnetização espontânea,  $M_s$ , à temperatura ambiente;
- 2) alta temperatura de Curie ( $T_c$ ), superior a 300 °C;
- 3) uma elevada força coerciva intrínseca ( $H_{ci}$  ou  $H_{cM}$ ), ou seja  $H_{ci} \geq 0,5 B_s$ [1,16].

O desenvolvimento, nos anos 50, de uma tecnologia para a separação química dos elementos de terras raras e a sua redução à forma metálica, incentivou às pesquisas científicas sobre as ligas do sistema TR - MT, principalmente por apresentarem anisotropia magnetocristalina. Até meados dos anos 60, muitas fases nos sistemas TR - MT foram estudadas obtendo-se informações para o desenvolvimento destes ímãs. Nesbitt et al[17] estudaram, inicialmente, o efeito da adição dos elementos das terras raras nos metais de transição. Hubbard et al[18] mostraram que a fase intermetálica  $GdCo_5$  apresentava alta anisotropia magnetocristalina e, na forma de pó, uma força coerciva da ordem de 8 KOe (0,64 MA/m), sendo a primeira indicação de que os compostos TR- $Co_5$  eram materiais promissores para fabricação de ímãs permanentes. Entretanto, estas ligas estudadas apresentavam baixa saturação magnética, desqualificando-as como ímãs. Neste período, vários pesquisadores estudaram os diagramas de fase e

as propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos TR - MT(3d) [19,20,21].

Os resultados obtidos, a partir dos compostos TR-Co<sub>5</sub>, na forma de monocristais ou em pós orientados, com as terras raras leves da primeira sequência (Ce, Pr, Nd, Sm ou Y), apresentaram uma anisotropia magnetocristalina extremamente alta e facilidade à magnetização, mostrando-se adequados ao desenvolvimento de ímãs permanentes [15,19,20,22,23].

Observou-se que os compostos TR-Co<sub>5</sub> e TR<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, na forma de pós da ordem de microns, podem apresentar coercividades muito altas e, quando alinhados em um corpo compacto, podem tornar-se bons ímãs. Mas, na prática, os ímãs produzidos com pós preparados por trituração mecânica alcançaram valores de H<sub>ci</sub> relativamente baixos, com a única exceção para a fase SmCo<sub>5</sub> [15].

### II.3- DESENVOLVIMENTO DOS ÍMÃS TR-Co<sub>5</sub>.

Os primeiros ímãs comerciais à base de terras raras surgiram após o desenvolvimento de técnicas de sinterização por Benz et al [24] e Das [5], que obtiveram ímãs de SmCo<sub>5</sub> com altos produtos de energia, em torno de 15 a 20 MGOe. Outras terras raras, como Ce, Pr, Nd e La, bem como uma mistura de terras raras conhecida como mischmetal (MM), também foram utilizadas para obtenção de ímãs [25]. Mas, para se atingir um H<sub>c</sub> alto foi necessário manter o samário na

mistura. Nesbitt et al[26] realizaram experimentos, substituindo parcialmente o Co pelo Cu, nas ligas  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{CeCo}_5$ , e verificaram a formação de um precipitado na matriz  $\text{TR-Co}_5$ , que proporcionava um aumento na força coerciva, utilizando-se soluções sólidas de  $\text{TRCo}_5$  e  $\text{TRCu}_5$ . Nos ímãs contendo Cu, produzidos por metalurgia do pó, foi possível substituir uma parte do Co por Fe e aumentar o teor total do metal de transição acima da relação (1:5), para  $\text{TR}(\text{MT})_{5+x}$ , onde  $x < 1$ .

Após o estudo dos compostos intermetálicos do tipo  $\text{TRCo}_5$  procurou-se desenvolver novas ligas que apresentassem propriedades magnéticas superiores aos compostos  $\text{TRCo}_5$ . Observou-se que a fase  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$  apresentava temperatura de Curie maior do que a fase  $\text{TRCo}_5$ . A magnetização de saturação das fases  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$ , com as terras raras leves são semelhantes, ou levemente superiores, quando comparadas as fases  $\text{TRCo}_5$ . Com as terras raras pesadas, os compostos intermetálicos  $\text{TRCo}_5$  e  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$  são ferrimagnéticos e a magnetização de saturação é muito baixa, não apresentando interesses técnicos. Estas propriedades indicavam que os compostos tipo  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$  (2:17) poderiam ser superiores aos  $\text{TRCo}_5$ , quando formados com as terras raras leves, para fabricação de ímãs permanentes. Entretanto, na confecção de ímãs tipo (2:17), utilizando-se os mesmos métodos de preparação, obteve-se coercividade na faixa de 1 a 3 KOe.

Schaller et al[27] e Ray et al[28] estudaram os compostos binários e ternários do tipo (2:17) e observaram a existência de intermetálicos pseudo-binários  $\text{TR}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  para muitos elementos de terras raras. Pequenas adições de Fe estabilizavam a anisotropia magnetocristalina no eixo de fácil magnetização (c), em todos os sistemas compostos de terras raras leves, exceto com Nd, e aumentavam

$M_s$ , diminuindo levemente a temperatura de Curie. Com este conhecimento, uma nova geração de ímãs no sistema TR-Co foi prevista com potencial para atingir um produto de energia em torno de 60 MGOe[29]. Entretanto, não se obteve a coercividade necessária, comparando-se com os ímãs de TR até então produzidos.

Com pequenas adições de outros metais 3d, ou com substituição do Sm pelo Ce[6,30,31], foram desenvolvidos vários ímãs comerciais, tendo como fase principal a estrutura tipo (2:17). Todos apresentavam, como característica geral, o ancoramento das paredes dos domínios através de precipitados homogêneos. Outro passo no desenvolvimento destes ímãs foi alcançado com a adição de Zr, formando ligas tipo  $\text{Sm}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_x$  que aumentavam a coercividade e o produto de energia[16].

#### II.4- ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DOS ÓXIDOS DE TERRAS RARAS COMPARADA COM ÓXIDOS DE OUTROS METAIS.

Os metais de terras raras são muito conhecidos pela sua alta reatividade. Isto é particularmente verdade em relação ao oxigênio. Esta é a razão porque a sua obtenção é conseguida com muita dificuldade, pois formam-se facilmente em óxidos e nitretos. Quantitativamente, estas afinidades podem ser dimensionadas pela variação de energia livre padrão de formação dos compostos. Para os metais de nosso interesse, a energia livre de formação dos óxidos

está apresentado no diagrama de Elingham, na Figura II.6. Através destes dados pode-se concluir que somente o Ca e Th são capazes de reduzir os óxidos de terras raras à forma metálica na faixa de interesse, e que somente os óxidos BeO, CaO e ThO<sub>2</sub> resistem ao ataque dos metais de terras raras. MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> mostram-se menos estáveis e SiO<sub>2</sub> é reduzido completamente[32].

#### II.5- SISTEMA SAMÁRIO - COBALTO.

O grande interesse nas ligas dos sistemas Terras Raras-Metals de Transição é a formação de fases que apresentam alto momento magnético a baixas temperaturas. As características mais importantes destas fases são: a) a falta de solubilidade mútua no estado sólido, devido, principalmente, à grande diferença entre os raios atômicos das TR e os metais de transição, como Mn, Fe, Co e Ni (Tabela II.2), b) a existência de pelo menos um eutético de baixo ponto de fusão no lado rico de terra rara e, c) a formação de vários compostos intermetálicos que, normalmente, não apresentam desvio de estequiometria. O número de compostos intermetálicos aumenta do Mn ao Ni e das terras raras leves para as pesadas.

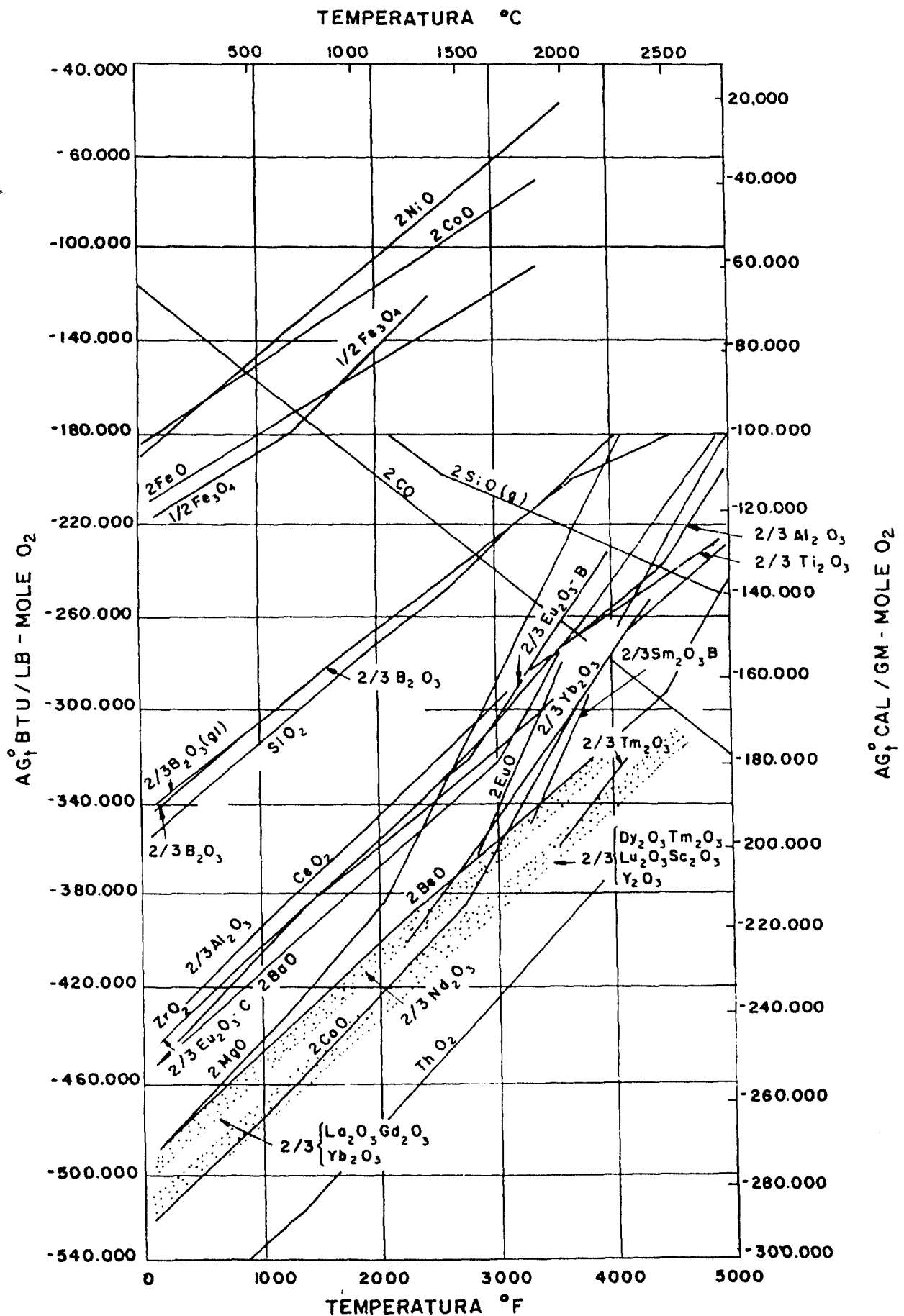


Figura II.6. Energia livre padrão de formação de óxidos por lb-mol ou g-mol de O<sub>2</sub>(gás) [32].

Tabela II.2. Raio atômico e iônico dos elementos das terras raras e Fe, Co, Ni[11].

Átomo	Raio Atômico (Å)	Valência do Íon	Raio Iônico (Å)
La	1.87	La <sup>3+</sup>	1.06
Ce	1.82	Ce <sup>3+</sup>	1.03
Ce	1.82	Ce <sup>4+</sup>	-
Pr	1.82	Pr <sup>3+</sup>	1.01
Pr	1.82	Pr <sup>4+</sup>	-
Nd	1.82	Nd <sup>3+</sup>	1.00
Sm	-	Sm <sup>2+</sup>	-
Sm	-	Sm <sup>3+</sup>	0.96
Eu	2.04	Eu <sup>2+</sup>	-
Eu	2.04	Eu <sup>3+</sup>	0.95
Gd	1.80	Gd <sup>3+</sup>	0.94
Tb	1.77	Tb <sup>3+</sup>	0.92
Tb	1.77	Tb <sup>4+</sup>	-
Dy	1.77	Dy <sup>3+</sup>	0.91
Ho	1.76	Ho <sup>3+</sup>	0.89
Er	1.75	Er <sup>3+</sup>	0.88
Tm	1.74	Tm <sup>3+</sup>	0.87
Yb	1.93	Yb <sup>2+</sup>	-
Yb	1.93	Yb <sup>3+</sup>	0.86
Lu	1.73	Lu <sup>3+</sup>	-
Fe	1.28	Fe <sup>2+</sup>	0.87
Fe	1.28	Fe <sup>3+</sup>	0.67
Co	1.25	Co <sup>2+</sup>	0.82
Co	1.25	Co <sup>3+</sup>	0.65
Ni	1.25	Ni <sup>2+</sup>	0.78

As composições das ligas de maior interesse do ponto de vista magnético situam-se entre a dos intermetálicos do tipo TR-MT<sub>2</sub> e TR<sub>2</sub>-MT<sub>17</sub>, onde, TR= Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd e MT= Fe, Co e Ni. Os compostos nesta faixa de composição podem ser arranjados em dois grupos, que derivam da estrutura hexagonal CaCu<sub>5</sub>. O primeiro grupo é formado no lado rico enquanto que o outro no lado pobre das terras raras, em relação à fase TR-MT<sub>5</sub> [11,17,32,33].

Os compostos TR-Co<sub>5</sub> são caracterizados por uma sequência de empilhamento perpendicular ao eixo c do arranjo hexagonal, contendo camadas de átomos MT intercaladas com camadas formadas por átomos TR e MT, como mostrado na Figura II.7(a). Os compostos intermetálicos do primeiro grupo, tipo TR-MT<sub>2</sub>, TR-MT<sub>3</sub>, TR<sub>2</sub>-MT<sub>7</sub>, etc, são formados pela troca ordenada dos átomos MT pelos átomos TR em cada célula unitária, como mostrado na Figura II.7(b). Os compostos intermetálicos do segundo grupo estão interrelacionados, podendo ser formados pela troca de um átomo TR por um par de átomos vizinhos do metal(3d). Estas trocas ordenadas resultam na estrutura TR<sub>2</sub>MT<sub>17</sub> [32].

Buschow e Van der Goot [34] estudaram ligas do sistema samário-cobalto e observaram a formação de vários compostos intermetálicos, como, Sm<sub>3</sub>Co, Sm<sub>9</sub>Co<sub>4</sub>, SmCo<sub>2</sub>, SmCo<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>, SmCo<sub>5</sub>, e Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Os parâmetros de rede destes compostos foram determinados e são apresentados na Tabela II.3. Estudos posteriores mostraram que o composto SmCo<sub>5</sub> é termodinamicamente instável abaixo de 750 °C, decompondo-se nos compostos Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> e Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Observou-se também que ocorre uma fusão incongruente do SmCo<sub>5</sub> para composições em excesso de

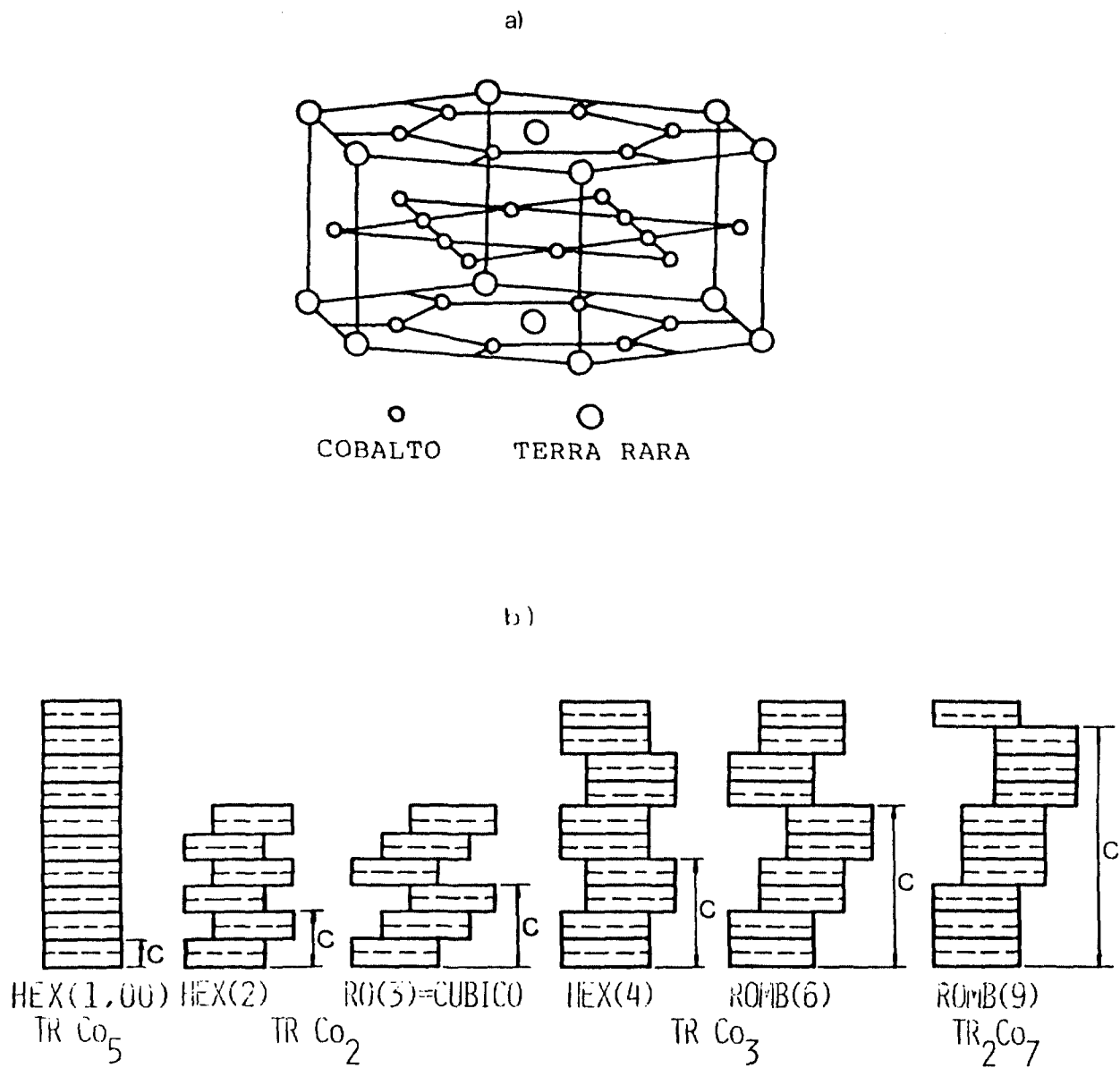


Figura II.7. (a) Célula unitária hexagonal da estrutura  $\text{CaCu}_5$ . (b) Diagrama do modo de formação das estruturas hexagonal e romboédrica das ligas  $\text{TR}_x\text{Co}_y$  do primeiro grupo, formadas através da liga  $\text{TRCo}_5$ , pela substituição de camadas no plano hexagonal basal[32].

Tabela II.3. Fases do sistema samário-cobalto e alguns dados cristalográficos[34].

Composto	Constantes da Rede (Å)	Simetria Cristalina	Tipo da Estrutura
Sm <sub>3</sub> Co	a=7.090 b=9.825 c=6.342	ortorrômbico	tipo-Fe <sub>3</sub> C
Sm <sub>9</sub> Co <sub>4</sub>	a=11.15 b=9.461 c=9.173	ortorrômbico	*
SmCo <sub>2</sub>	a=7.260	cúbico	tipo-MgCu <sub>2</sub>
SmCo <sub>3</sub>	a=5.050 c=24.59	romboédrico	tipo-GdCo <sub>3</sub>
Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	a=5.041 c=24.327	hexagonal	tipo-Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
SmCo <sub>5</sub>	a=5.002 c=3.964	hexagonal	tipo-CaZn <sub>5</sub>
α-Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	a=8.395 c=12.216	romboédrico	tipo-Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>
β-Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	a=8.360 c=8.515	hexagonal	tipo-Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>

Co, em relação à composição estequiométrica[35,36,37]. O diagrama de fases do sistema Sm-Co é mostrado na Figura II.8(a). Investigações confirmaram que somente as fases  $\text{Sm}_3\text{Co}$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  fundem-se congruentemente. Também foram determinados três pontos eutéticos que ocorrem entre as fases Sm -  $\text{Sm}_3\text{Co}$ ,  $\text{Sm}_9\text{Co}_4$  -  $\text{SmCo}_2$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  - Co.

Para a fabricação de ímãs, os compostos intermetálicos que apresentam maior interesse tecnológico são :  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . A parte rica em cobalto do diagrama de fases está representada na Figura II.8(b)[37]. Pode-se observar que, para concentrações inferiores a 81% de Co, o composto  $\text{SmCo}_5$  solidifica-se como uma fase primária, enquanto que para altos teores de Co, este composto é formado por uma reação peritética entre a fase primária ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ), e o fundido. É importante o conhecimento de que a presença da fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  nos ímãs de  $\text{SmCo}_5$  reduz grandemente a força coerciva[37].

Na Figura II.9 estão apresentadas as fases binárias dos sistemas TR-Co que são estáveis e magnéticas à temperatura ambiente. Para cada composição listada é dada a simetria cristalina à temperatura ambiente e as barras indicam as fases que se formam com as TR. As fases (2:17) e (1:5) são as principais para a produção de fluxo magnético nos ímãs. O eixo c representa a direção de fácil magnetização[16].

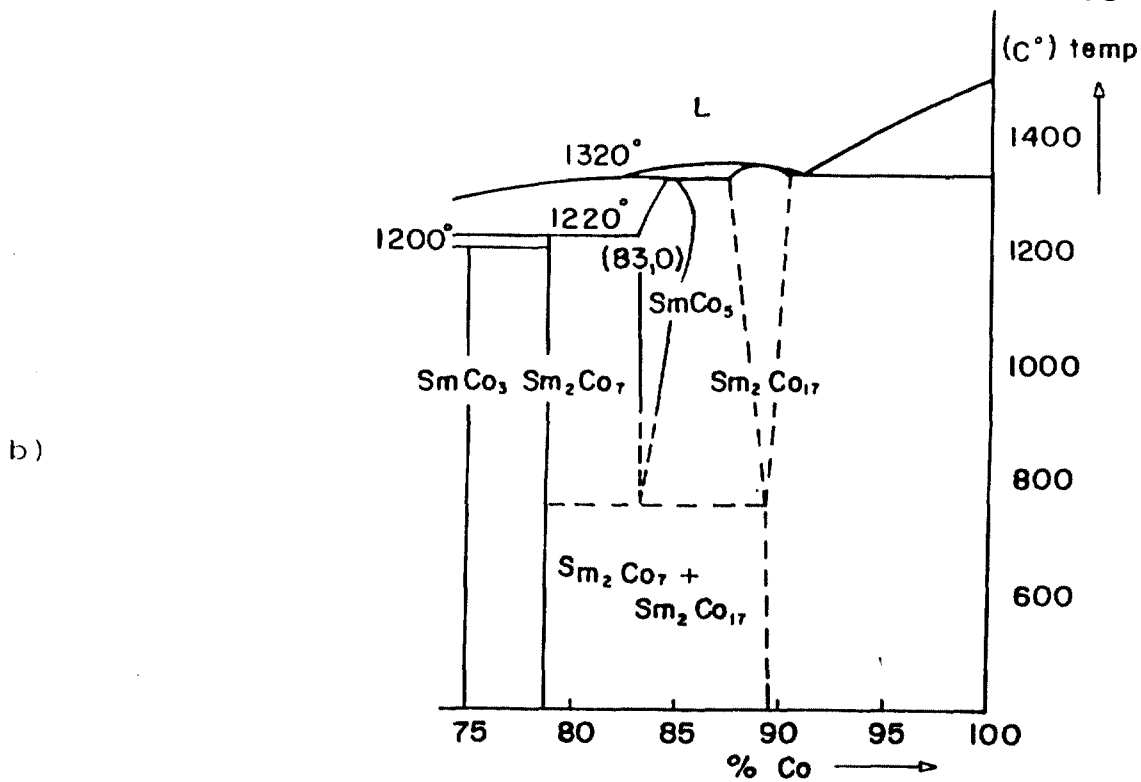
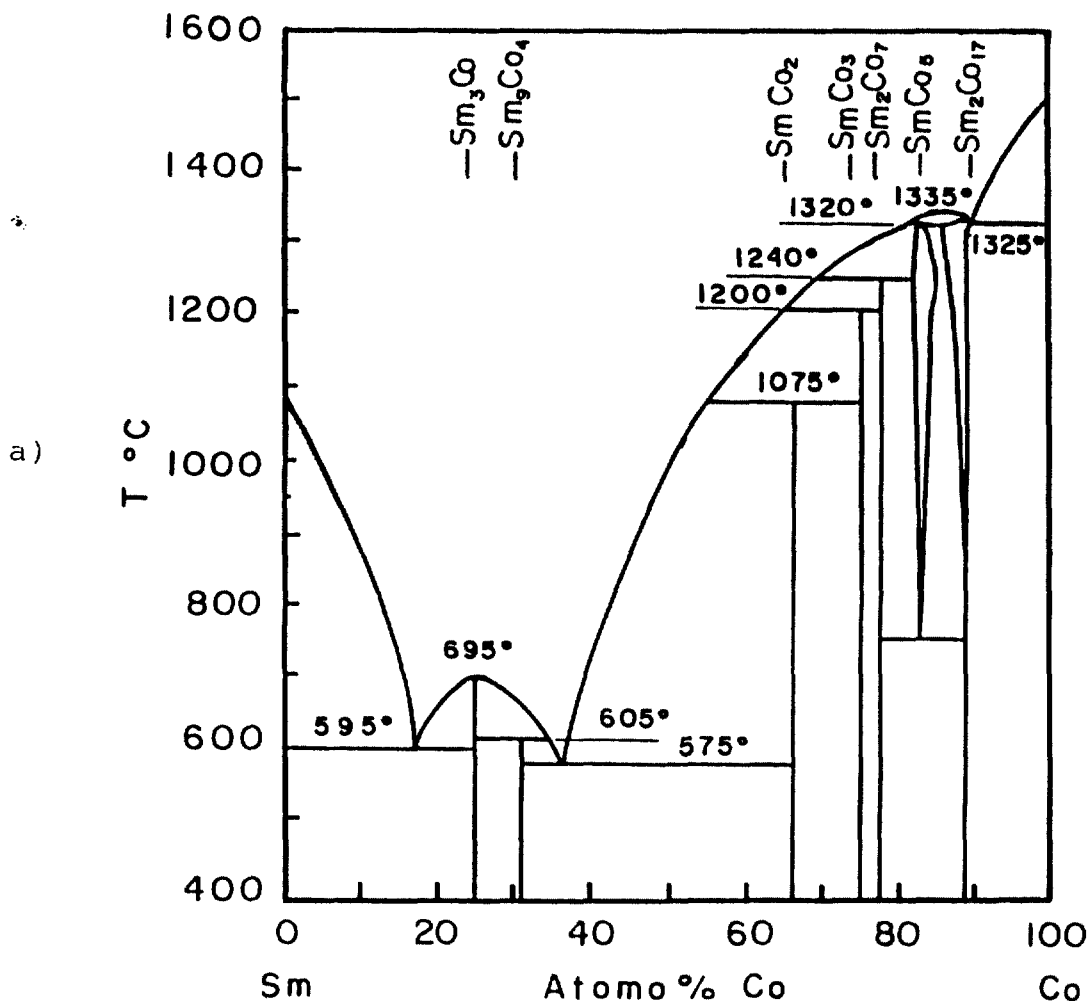


Figura II.8. (a) Diagrama de fases do sistema samário - cobalto[32].  
 (b) Parte rica em cobalto do diagrama de fases Sm-Co[37].

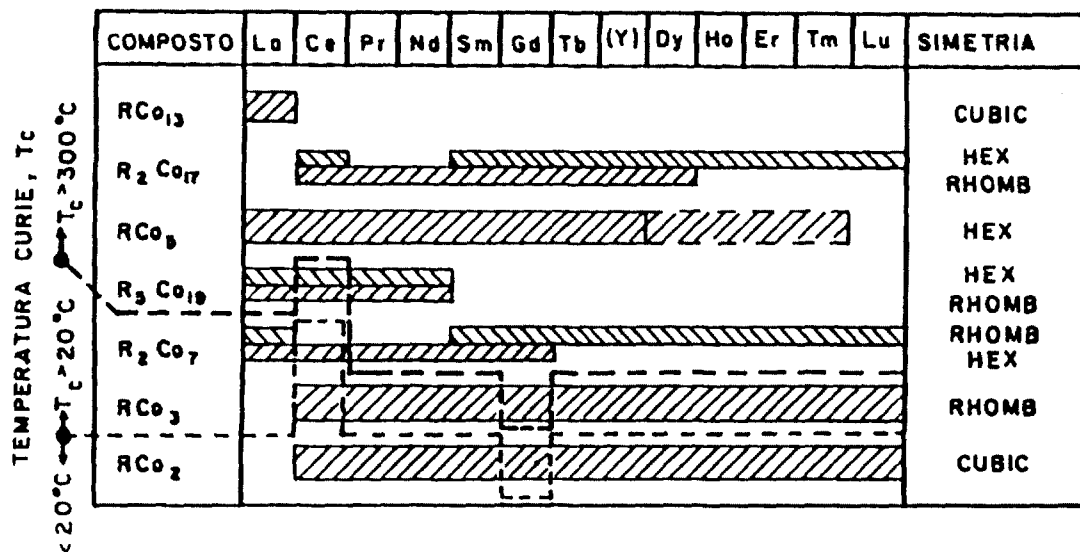


Figura II.9. Temperatura de Curie ( $T_c$ ) e estrutura cristalina dos compostos intermetálicos TR-Co de interesse para ímãs permanentes. As duas linhas tracejadas separam os compostos com  $T_c$  superior e inferior a  $300^\circ C$  [16].

II.6- MAGNETISMO BÁSICO DOS COMPOSTOS DE TERRAS RARAS-  
METAIS DE TRANSIÇÃO.

Dos intermetálicos binários tipo TR-MT, em particular os compostos ferromagnéticos das terras raras leves Ce, Pr, Nd e Sm e dos não magnéticos La e Y, somente aqueles ricos em Co ou Fe, têm uma magnetização espontânea suficientemente elevada para serem de interesse para fabricação de ímãs. Seus valores de saturação à temperatura ambiente estão representados na Figura II.10. Os compostos ternários tipo  $TR_2Fe_{14}B$  apresentam a mesma tendência.

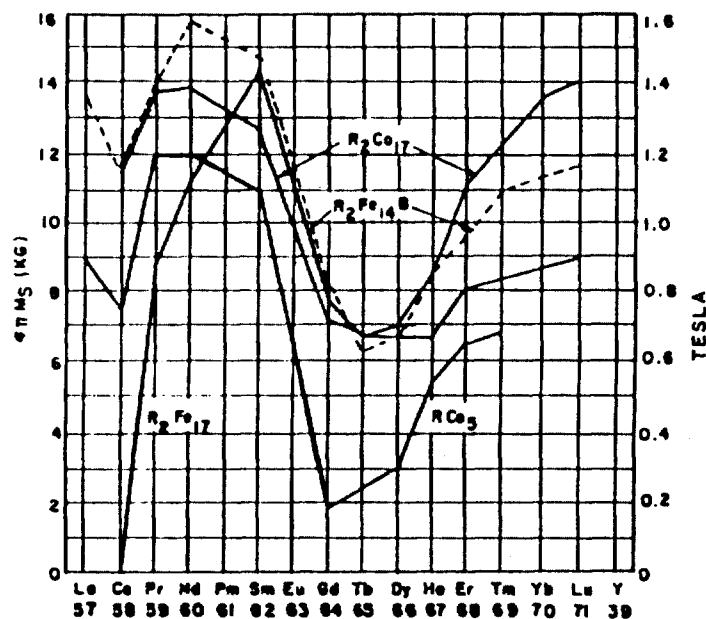


Figura II.10. Valores de magnetização espontânea (indução de saturação), das fases TR-MT de interesse para ímãs permanentes à temperatura ambiente[16].

### II.6.1- Temperatura de Curie.

Dependendo da aplicação, as ligas metálicas devem permanecer magnéticas até altas temperaturas (acima de 300 °C). Na Figura II.11 apresenta-se os valores da temperatura de Curie de vários compostos TR-MT. O  $TR_2Co_{17}$ , com  $T_C$  entre 800-950 °C, é o maior. A  $T_C$ , para muitas ligas tipo  $TRCo_5$ , é relativamente alto, enquanto que para as fases tipo  $TR_2Fe_{17}$  é muito baixa para a produção de ímãs. Entretanto, introduzindo-se o elemento Boro para formar o composto ternário  $TR_2Fe_{14}B$  aumenta-se a  $T_C$  na faixa de 200-300 °C, como mostrado na Figura II.11, tornando as fases, com TR= Nd e Pr, materiais para uso como ímãs permanentes.

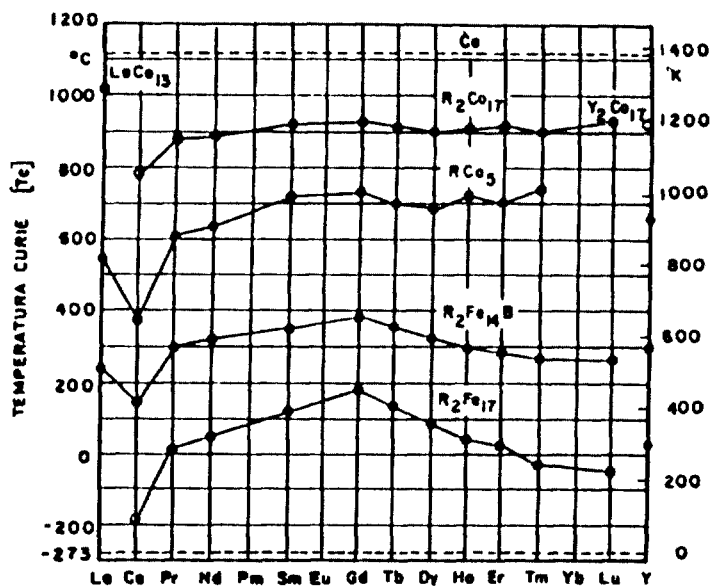


Figura II.11. Temperatura de Curie das fases tipo TR-MT e TR-MT-B com interesse para ímãs permanentes[16].

## II.6.2. Anisotropia Magnética.

\* Nas ligas ferromagnéticas, com forte anisotropia no eixo de fácil magnetização, um alto valor de  $H_C$  pode ser obtido por vários caminhos, dependendo do processo micromagnético que domina a magnetização reversa, a nucleação do domínio, o ancoramento da parede localizada ou homogênea, ou a reversão do spin coerente nas partículas dos monodomínios. Teoricamente, o  $H_{Ci}$  pode, em qualquer caso, ser tão alto como o campo anisotrópico,  $H_a$ , sendo, então, importante o seu conhecimento. Este campo ( $H_a$ ) é o necessário para saturar um cristal na direção do plano basal, que é perpendicular ao eixo c. Para os materiais serem bons ímãs permanentes é necessário que eles apresentem anisotropia no eixo de fácil magnetização, com um alto  $H_a$  na temperatura de uso. Na Tabela II.4 estão listadas as principais propriedades para as fases que são utilizadas na fabricação dos ímãs TR-Co[16].

Tabela II.4. Principais propriedades magnéticas de interesse para os ímãs tipo TR-Co (valores à temperatura ambiente, exceto  $T_C$ ) [16].

	$B_r$ (kG)	$T_C$ (°C)	$K_1$ ( $10^7$ erg/cm <sup>3</sup> )	$H_A$ (kO <sub>e</sub> )	Teórico (BH) <sub>m</sub> <sup>a</sup> (MGO <sub>e</sub> )
YCo <sub>5</sub>	10.6	630	5.5	130	28.1
LaCo <sub>5</sub>	9.1	567	6.3	175	20.7
CeCo <sub>5</sub>	7.7	380	6.4	210	14.8
PrCo <sub>5</sub>	12.0	620	8.1	170	36.0
NdCo <sub>5</sub>	12.2	637	0.24	5	37.2
SmCo <sub>5</sub>	11.4	727	11-20	250-440	32.5
MMCo <sub>5</sub>	9.4	495	6.4	180	20.2
MM <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> Co <sub>5</sub>	9.8	500	7.8	200	24.0
Sm <sub>0.6</sub> Gd <sub>0.4</sub> Co <sub>5</sub>	7.3	727	7.7	264	13.3
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	12.5	920	3.2	65	39.0
Sm <sub>2</sub> (Co <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>17</sub>	14.5	840	3.0	52	52.6
Sm <sub>2</sub> (Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>17</sub>	13.1		4.3	81	42.9
Sm(Co <sub>0.87</sub> Cu <sub>0.13</sub> ) <sub>7.8</sub>	10.9	847	3.3	77	29.7

a) O limite do produto de energia é calculado como  $(0.5B_S)^2$ .  
 MM -Mischmetal(mistura de metais de terras raras).

## II.7- TIPOS DE ÍMÃS COMERCIAIS DEFINIDOS PELA COMPOSIÇÃO DA LIGA.

Os ímãs comerciais à base de TR-Co, fabricados atualmente, podem ser classificados de acordo com a sua composição, como segue:

(a) Ímãs de  $\text{SmCo}_5$ , apresentam uma composição levemente rica em Sm, em relação à composição estequiométrica da fase (1:5). O metal Sm utilizado é de alta pureza (em torno de 99%), ou uma mistura contendo aproximadamente 70% de samário que produz ímãs com propriedades magnéticas similares às do  $\text{SmCo}_5$  [38].

(b) Ímãs de  $(\text{Sm},\text{Pr})\text{Co}_5$ , com uma substituição parcial do Sm por Pr, que proporciona altos produtos de energia. Com excesso de Pr, há uma redução na coercividade, reduzindo a estabilidade da fase quando utilizados por longos períodos. Porém, dispersões de óxidos de Pr na matriz produzem uma força coerciva semelhante ao  $\text{SmCo}_5$ , aumentando a estabilidade a temperaturas elevadas dos ímãs sinterizados, quando 80% do componente da TR é o Pr [39,40].

(c) Ímãs de  $\text{MMCo}_5$ , utilizam uma mistura de TR, que é chamada de mischmetal (MM), rica em Ce, ou uma modificação que reduz o teor de cério. Os valores de  $B_r$ ,  $H_{ci}$  e  $(BH)_{\text{máx}}$  são menores do que os correspondentes da liga  $\text{SmCo}_5$ . Devido a baixa temperatura de Curie ( $T_c$ ), em torno de 500 °C, e a sua grande afinidade por oxigênio, a estabilidade química e magnética da liga em função da temperatura é baixa. Para aumentar o  $H_{ci}$  é sugerido manter o teor de Sm na faixa de 15 a 25% do total da TR [41,42].

(d) Ímãs com adição de Gd ou outras terras raras pesadas, tipo  $(\text{Sm}, \text{HTR})\text{Co}_5$ , formam um subgrupo de ímãs (1:5). Estes materiais são utilizados em tubos de microondas, instrumentos de medição e acelerômetros. Eles são mais caros do que os ímãs  $\text{SmCo}_5$  e apresentam uma excelente estabilidade[16,43].

(e) Ímãs tipo  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_{5-7}$ , podem ter produtos de energia comparáveis aos ímãs  $\text{SmCo}_5$ , com a substituição do Co pelo Fe. Adicionando Sm e Ce, em várias proporções, desenvolveu-se um conjunto de ímãs tipo  $(\text{Sm}, \text{Ce})(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_{5-7}$ , para diferentes aplicações, custos e desempenho[31].

(f) Ligas (2:17), endurecidas por precipitação. Em particular, as ligas  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_x$ , com x variando entre 7,2-8,5, estão ganhando rapidamente um certo interesse tecnológico. São fabricados ímãs tanto de alto como de baixo  $H_c$ . Os de baixo  $H_c$ , representam uma extensão da família tipo  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_{5-7}$ . Os ímãs de alto  $H_c$  são de menores custos e normalmente melhores para aplicações em altas temperaturas, substituindo os ímãs de  $\text{SmCo}_5$ [44].

(g)  $(\text{Sm}, \text{HTR})\text{MT}_x$ , com composição baseada na liga tipo (2:17), onde HTR= Gd ou Er. Atualmente são produzidos comercialmente e utilizados para as mesmas aplicações especiais dos ímãs  $(\text{Sm}, \text{HTR})\text{Co}_5$ [16].

Na Figura II.12, estão representados alguns tipos de ligas, com os respectivos valores do produto de energia. As barras indicam a faixa de valores alcançados nos produtos comerciais, e a tracejada, os valores obtidos em laboratórios. Como uma forma de comparação

estão incluídos os ímãs produzidos com polímeros e os da família Nd-Fe-B[16].

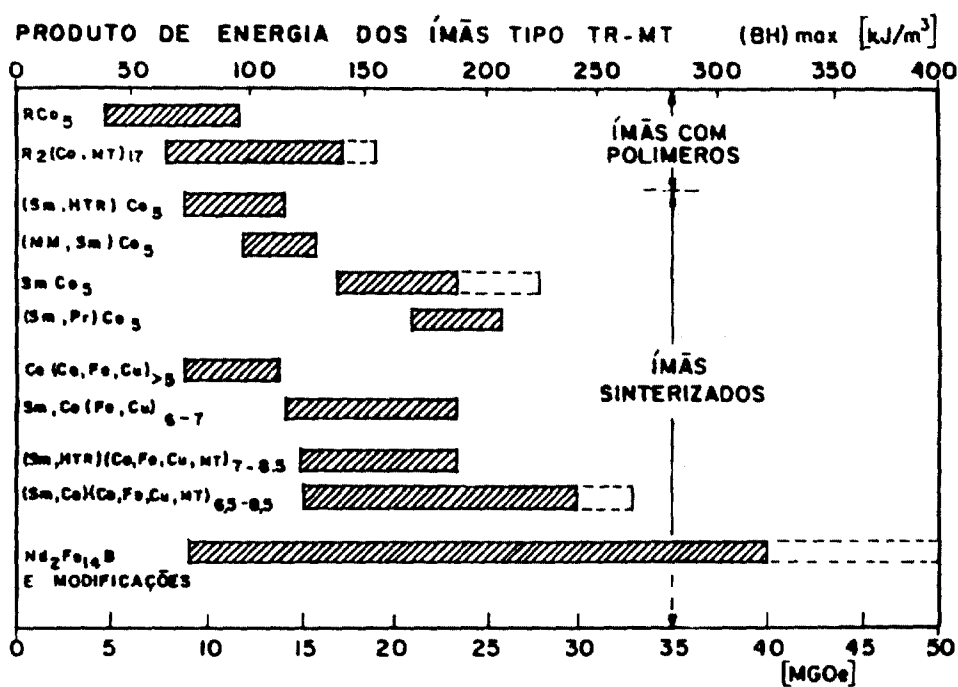


Figura II.12. Valores do produto de energia para diferentes tipos de ímãs TR-Co (Nd-Fe-B estão incluídos para comparação). As barras sombreadas são de produtos comerciais, e as tracejadas de valores obtidos em laboratórios[16].

## II.8- PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE ÍMÃS TR-Co.

### II.8.1- Métodos de Fabricação.

Muitas técnicas são utilizadas em fábricas ou laboratórios para preparação de ímãs TR-Co. Os processos de fabricação das ligas magnéticas e de ímãs permanentes são a seguir discutidos separadamente.

Os processos mais utilizados na produção de ligas TR-Co são o de fusão e o de redução calciotérmica. A produção de ímãs é, geralmente, por metalurgia do pó, que engloba as etapas de moagem das ligas, compactação com alinhamento magnético das partículas, sinterização e tratamento térmico. Um outro método para fabricação de ímãs é o que utiliza um ligante polimérico, onde a liga é britada até tamanho de partícula da ordem de 20 a 200 microns, que é misturada com um polímero. Esta mistura é prensada em moldes com alinhamento magnético, por injeção, ou por extrusão para obter a forma desejada.

#### II.8.1.1- Preparação de ligas TR-Co pelo método de fusão.

O método de fusão é simples e muito empregado na produção das ligas TR-Co. Este processo consiste da fusão dos metais de terras raras e cobalto. Devido à alta reatividade dos metais de terras raras, a fusão não pode ser realizada ao ar, devendo ser protegida por um gás inerte, vácuo ou escória.

Quando a proteção é feita por um gás inerte, é recomendável que o gás seja de alta pureza, enquanto que, quando a fusão é realizada sob alto vácuo, deve-se observar a perda da terra rara devido a sua alta volatilidade. As escórias utilizadas para cobrir a liga fundida são quimicamente inertes, por exemplo, NaCl seco, CaCl<sub>2</sub> ou BaCl<sub>2</sub>, que propiciam uma proteção satisfatória diante da oxidação quando da fusão das ligas ao ar. Entretanto, ocorre perda seletiva do metal da terra rara e precipitação de pequenas quantidades de cloretos na liga produzida[32].

Para a fusão é necessário atingir altas temperaturas, em torno de 1500 °C, podendo ser realizada em fornos resistivos com atmosfera controlada, em fornos de fusão por indução ou em fornos de fusão a arco[32,45].

II.8.1.2- Preparação de Ligas TR-Co pelo Método de Redução Calciotérmica.

Os óxidos de TR de interesse para utilização como materiais magnéticos podem ser reduzidos à forma metálica pelo cálcio. Na Tabela II.5 estão listadas as energias livres padrão de formação de alguns óxidos de TR e do óxido de cálcio[46].

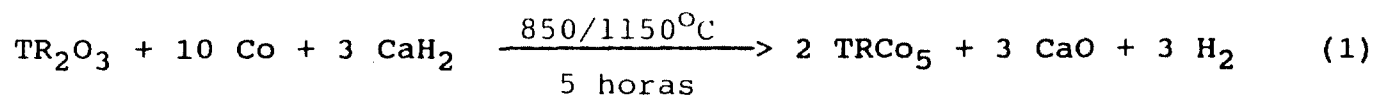
Tabela II.5- Energia livre padrão de formação de óxidos de TR e Ca[46].

óxido	$-\Delta G^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}$ Cal	$-\Delta G^{\circ}_{1000^{\circ}\text{K}}$ Cal
1/3 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	134.200	114.135
1/3 Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	137.165	118.835
1/3 Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140.165	125.335
1/3 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	137.500	121.735
1/3 Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	136.835	122.000
1/3 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144.485	127.340
CaO	144.350	127.200

Com a possibilidade de redução destes óxidos de TR pelo cálcio, foram desenvolvidos dois métodos de redução calciotérmica para fabricação de ligas do sistema TR-Co, utilizando-se óxidos de terras raras na presença do cobalto. São eles, o processo de redução-difusão (R-D) desenvolvido por R.E. Cech[46,47] e o de co-redução, por C. Herget et al[32].

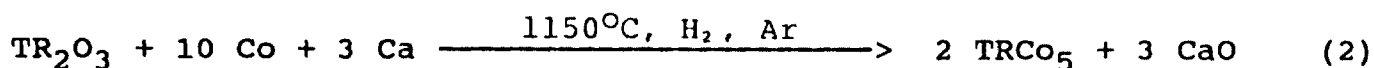
a) Processo de redução-difusão calciotérmica.

R.E. Cech foi o primeiro a desenvolver o processo de redução-difusão para produção de ligas TR-Co. Este processo consiste em uma etapa de redução (R) do óxido de samário seguido da difusão (D) do samário no cobalto. Neste processo, Cech utilizou o hidreto de cálcio como agente redutor, bem como óxido de samário e cobalto metálico, na forma de pó, com tamanho de partículas menor que 10 microns. Estas experiências foram realizadas com a finalidade de obter a liga na forma finamente particulada[46,47]. Esquemáticamente, a reação pode ser escrita como segue:



As primeiras corridas para a preparação das ligas, com tamanho médio de partícula suficientemente pequeno, menor que 10 microns, para serem utilizadas diretamente na produção de ímãs, não foram bem sucedidas. E, por razões econômicas o processo foi modificado, utilizando-se pó de cobalto comercial, cálcio granular e

atmosfera de hidrogênio ou argônio. Esta reação é representada pela equação 2[32,45,48,49,50,51]:

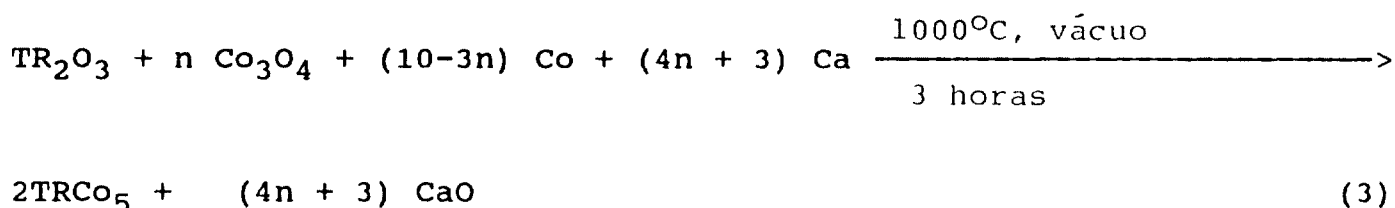


De acordo com o processo desenvolvido por Cech, as matérias primas foram misturadas e colocadas em um cadinho de aço. Este cadinho foi aquecido a 1150 °C por três horas em uma mufla ou forno tubular com fluxo de hidrogênio.

O material obtido foi uma massa sinterizada, que é umedecida com nitrogênio úmido por várias horas. A umidade provoca a hidratação do óxido de cálcio, bem como do cálcio metálico não reagido fazendo com que a massa seja desintegrada. A remoção da maior parte do óxido de cálcio hidratado é realizada por decantação em água. O restante do óxido de cálcio é então dissolvido em uma solução de ácido acético. Finalmente, o pó da liga é lavado em água e álcool e seco a vácuo numa temperatura inferior a 50 °C.

b) Processo de co-redução.

O processo foi desenvolvido por C. Herget et al[32], no qual os óxidos de cobalto e de terra rara são reduzidos simultaneamente e, por esta razão, foi denominado por co-redução e é descrito pela equação 3:



onde n varia de 0 até 10/3.

Neste processo, as matérias primas (óxidos de samário e cobalto, pó de cobalto metálico e cálcio granulado) são misturadas e homogeneizadas em misturadores mecânicos. Esta mistura é prensada em tabletes e colocada em um cadinho de aço com recobrimento de cálcia sinterizada. O cadinho é selado por soldagem e transferido para o forno resistivo, onde é aquecido até à temperatura de 1000 °C por duas horas. O produto da reação é uma massa sinterizada, que é triturada, moída e colocada em um recipiente com água, para hidratação do cálcio. O cálcio hidratado é eliminado por decantação em água e lixíviação ácida, seguido de lavagem com água e álcool e, finalmente, seco a vácuo.

## II.8.2- Comparação entre os Processos de Fusão e Redução Calciotérmica.

No fluxograma da Figura II.13 estão representados as etapas do processo de obtenção da liga  $\text{SmCo}_5$  pelo processo de fusão e por R-D calciotérmica.

No processo de fusão, o samário e o cobalto são utilizados na forma metálica, sendo necessária, então, uma etapa anterior de redução para obtenção do samário metálico. Como o Sm é altamente reativo à atmosfera ambiente, é necessário precauções especiais no seu manuseio. No processo R-D utiliza-se o Samário na forma de óxido, não havendo problemas com o seu manuseio, além dos cuidados especiais com o agente redutor utilizado, ou seja, o cálcio metálico.

A liga Sm-Co fundida é altamente corrosiva e não há material que resista completamente ao seu ataque. Vários materiais, como nitreto de boro, tântalo e alumina recristalizada, são utilizados na confecção de cadinhos para fusão. Todos são de alto custo e de vida útil limitada. No processo R-D, o metal produzido é rapidamente convertido na liga, que é mais estável, além do tempo de contato com o cadinho que é mais curto. A temperatura de operação também é menor em relação ao processo de fusão, o que torna o processo mais econômico.

Outra grande diferença entre os dois processos está nos equipamentos necessários para a produção das ligas. No processo de fusão é necessário um forno de indução a vácuo, de alto custo, glove-box, com atmosfera inerte para manuseio do samário, e britador com atmosfera controlada. Devido à grande diferença entre os pontos de

PREPARAÇÃO DA LIGA  $\text{SmCo}_5$

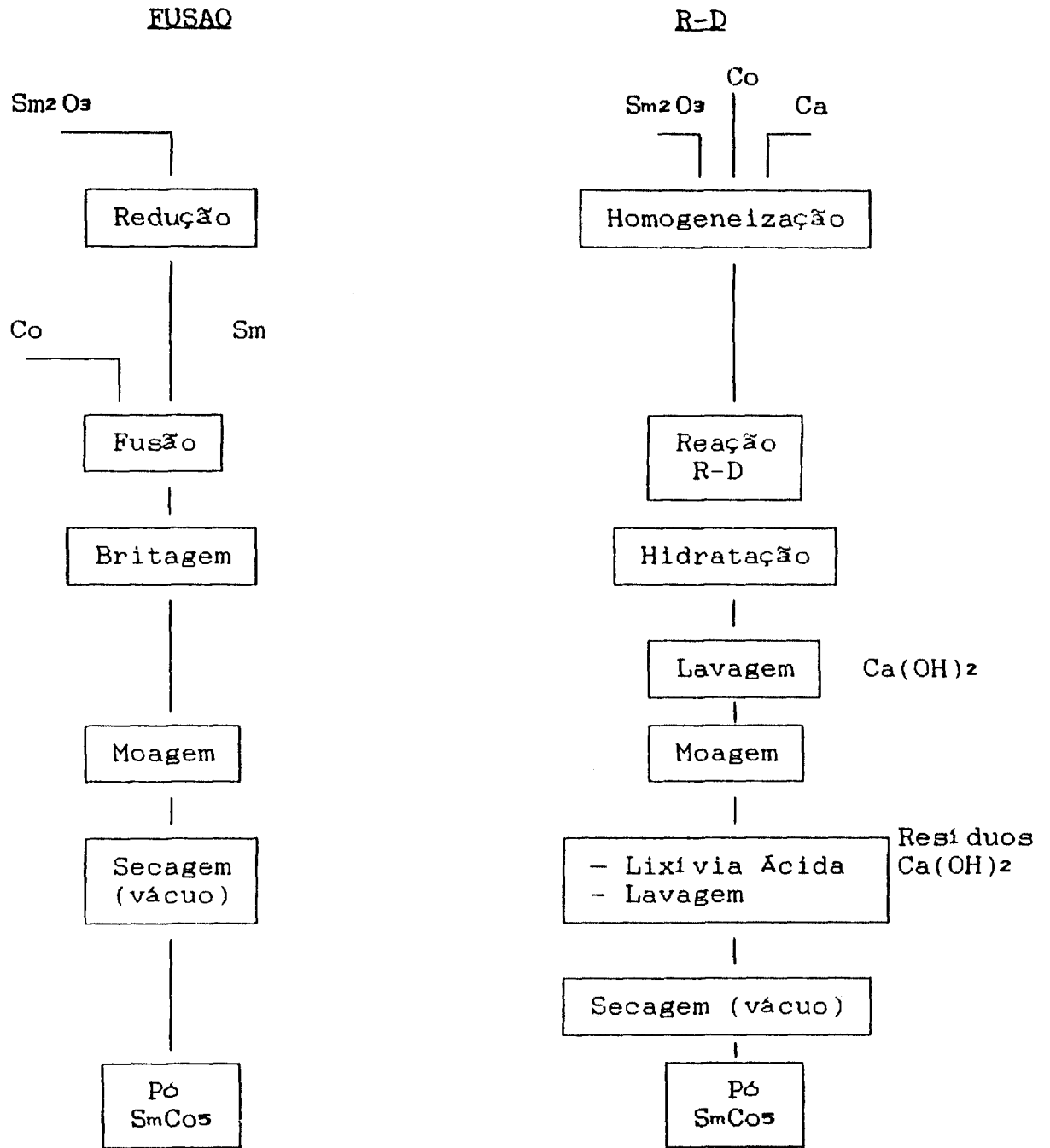


Figura II.13. Fluxograma das etapas do processo de obtenção da liga  $\text{SmCo}_5$  por fusão e R-D calciotérmica[48,50].

fusão dos metais cobalto e samário, mostrados na Figura II.8(a), ocorre uma perda significativa do samário neste processo.

No processo R-D não há necessidade de um investimento elevado em equipamentos; os fornos resistivos representam um custo muito inferior e não há necessidade de controle da atmosfera para manuseio do óxido de samário. O custo da etapa de britagem e moagem é também menor para este processo. A perda do samário é minimizada devido à baixa temperatura de operação. Porém, o processo R-D é relativamente mais complicado em vista de suas várias etapas de produção: redução, desintegração, lavagem, lixívia ácida, secagem, etc., necessárias para obtenção do pó da liga[32,45].

## II.9- QUALIDADE DO PÓ DAS LIGAS.

Como a fusão é realizada em atmosfera controlada com gás inerte, o teor de oxigênio é significativamente baixo. Após a etapa de trituração e a moagem, o teor de oxigênio varia entre 100 a 1.000 ppm. A pureza da liga também não é afetada e o pó, quando obtido em ótimas condições, produz ímãs com as melhores características e qualidade.

Contrariamente, o teor de oxigênio para o pó obtido por R-D é sempre alto, entre 5.000 e 10.000 ppm em decorrência, principalmente, da etapa de lavagem. Além do mais, a remoção total do cálcio também é sempre difícil. Em vista dessas impurezas, o pó obtido por R-D é relativamente inferior em qualidade quando comparado ao pó obtido por fusão direta. Contudo, a liga de R-D, preparada em condições cuidadosamente controladas, tem produzido ímãs com valores em torno de 90% daqueles preparados a partir da fusão[45].

## II.10- PROCESSAMENTO DE ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS POR METALURGIA DO PÓ.

As ligas produzidas pelos dois processos, fusão e R-D, são amplamente utilizadas para fabricação de ímãs permanentes de terras raras pelas técnicas da metalurgia do pó[10,52,53]. Na Figura II.14 estão mostradas as etapas de fabricação dos ímãs.

As ligas obtidas por fusão são britadas antes da moagem, enquanto que as obtidas por redução calciotérmica são moídas diretamente após desagregação. O objetivo da moagem das ligas é produzir pós de pequeno tamanho de partículas e com uma estreita distribuição granulométrica. E, no alinhamento em um campo magnético estas partículas devem apresentar somente uma direção preferencial de magnetização. Além do mais, estas partículas, após sinterização, devem resultar em um corpo que apresente uma ótima combinação da força coerciva e densidade. Os parâmetros críticos que devem ser controlados durante a moagem são o tamanho e distribuição das partículas, defeitos na estrutura cristalina e oxidação das partículas[54].

A moagem pode ser realizada em moinhos de bolas, vibracionais e por atritos, usando como meio um líquido orgânico, por exemplo, ciclohexano, tolueno ou freon. As condições de moagem são escolhidas para se obter a melhor distribuição do tamanho de partículas e um nível mínimo de oxigênio[10,37,53,55,56].

É necessário um controle e ajuste da composição química, devido à contaminação, particularmente a oxidação da liga, que ocorre durante o processamento.

FABRICAÇÃO DE ÍMÃS PERMANENTES DE TERRAS RARAS

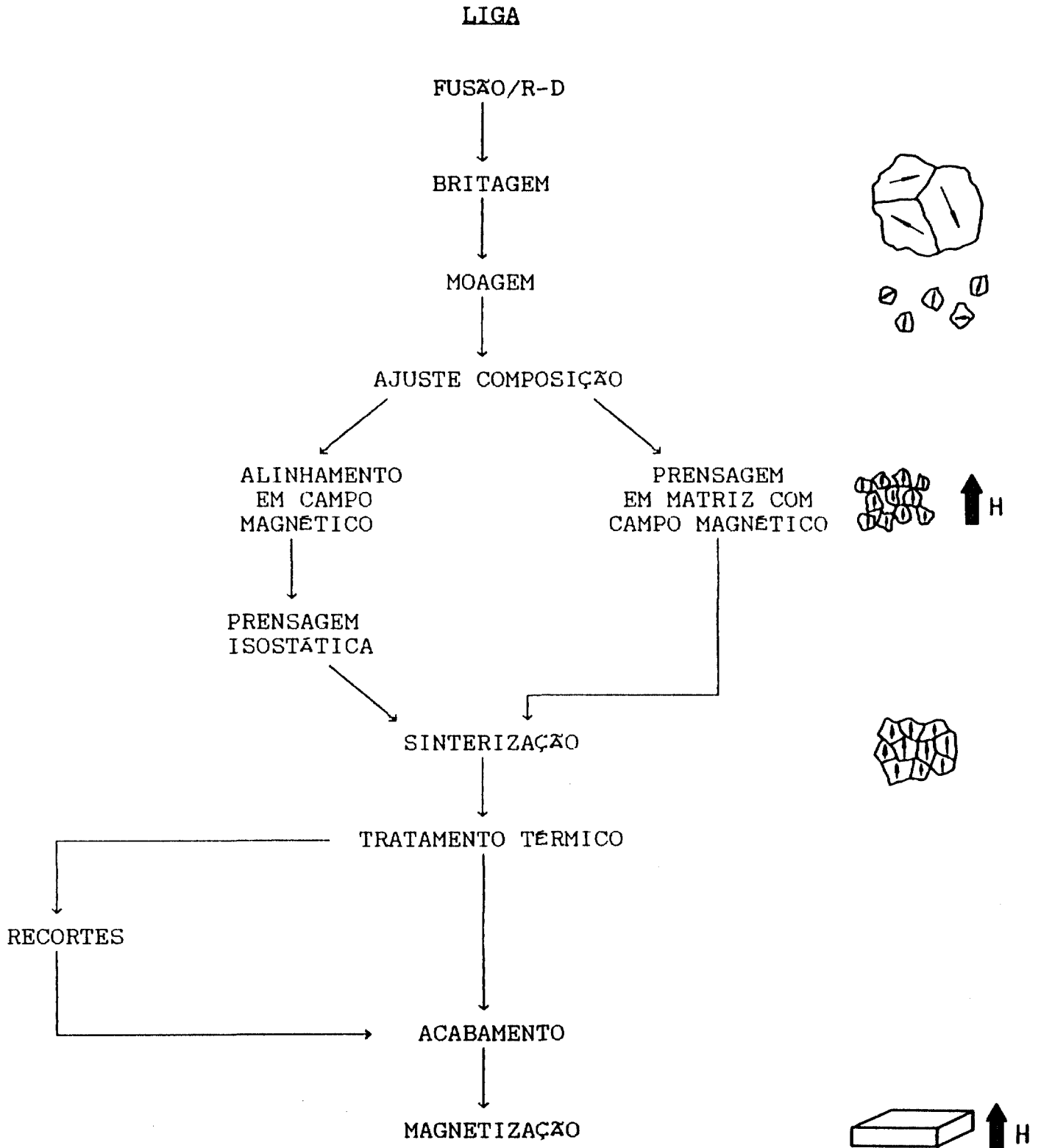


Figura II.14. Fluxograma das etapas do processo de obtenção de ímãs permanentes[10].

A oxidação resulta num empobrecimento do Sm na liga, e em consequência há um deslocamento da composição para o lado rico em cobalto do diagrama de fases (Figura II.8.(a)) causando uma alteração nas fases, não favorável magnéticamente.

Para o caso dos ímãs de  $\text{SmCo}_5$ , uma compensação é realizada com a adição de Sm metálico ou com uma liga rica em samário, por exemplo  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ [56].

Para se obter um corpo compacto com magnetização máxima é necessário que as partículas do pó sejam magnéticamente alinhadas na prensagem, de tal forma que os eixos de fácil magnetização das partículas sejam paralelos. A compactação do pó é realizada por prensagem em moldes uniaxiais ou em prensas isostáticas. Altos campos magnéticos são necessários para produzir um alto nível de alinhamento. O grau de alinhamento é influenciado pela forma e pela distribuição do tamanho de partículas, amplitude do campo aplicado e pressão de compactação[37,56].

A sinterização dos ímãs permanentes de terras raras deve ser realizada em atmosfera inerte, redutora ou sob vácuo. Após sinterização o ímã deve apresentar alta densidade e baixo crescimento de grãos. A temperatura de sinterização deve ser bem definida para evitar a porosidade aberta nos ímãs, que pode levar à oxidação durante seu uso. Além da temperatura de sinterização, a densidade após compactação, o excesso de samário, acima da composição estequiométrica da liga  $\text{SmCo}_5$ , e o teor de oxigênio influenciam na densidade final e na força coerciva do ímã. É necessário que a densidade seja maior que 95 % da densidade teórica[52,57,58,59,60,61].

A força coerciva após sinterização também pode ser alterada pela taxa de resfriamento, devendo ser rápida o suficiente para evitar a decomposição eutetóide da fase  $\text{SmCo}_5$  em  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  [37,62].

Outro fator que influencia a força coerciva é o tratamento térmico pós-sinterização, que consiste no aquecimento e permanência do material a uma determinada temperatura, acima de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de resfriamento rápido até a temperatura ambiente [37,62,64].

Após sinterização, o ímã é submetido a uma operação de acabamento, que pode ser realizada em equipamentos convencionais de polimento com discos de diamante ou carbetos de silício. Após o acabamento final, o ímã é magnetizado até sua saturação, podendo ser antes de sua montagem no equipamento, ou muitas vezes, após a montagem, devido às dificuldades de manuseá-lo magnetizado [10,52].

## II.11- OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO.

Este trabalho teve por objetivo estudar o processo de obtenção das ligas magnéticas Sm-Co por redução-difusão (R-D) calciotérmica e avaliar o comportamento magnético de ímãs preparados a partir dessas ligas. O trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

a) caracterização das matérias primas;

b) estudo de algumas variáveis do processo que influenciam a reação de redução-difusão, tais como:

- o teor em excesso do óxido de samário, em relação à concentração do cobalto dada pela (equação 2);
- o teor em excesso do agente redutor, cálcio metálico em relação à concentração de óxido de samário; e
- temperatura e tempo de reação de R-D.

c) preparação de ímãs  $\text{SmCo}_5$ , pelas técnicas de metalurgia do pó, compreendendo:

- moagem das ligas e ajuste da composição;
- compactação sob campo magnético;
- sinterização e tratamento térmico.

d) caracterização física e química das ligas e dos ímãs produzidos.

### III- MATERIAIS E MÉTODOS.

#### III.1- MATÉRIAS PRIMAS.

##### III.1.1- Óxido de Samário, Cobalto e Cálcio.

O óxido de samário e cobalto, de alta pureza (99,9%), foram fornecidos na forma de pó pela firma Alfa Products. O cálcio metálico (>99% de pureza), na forma granular, com tamanho médio de 6 mm, também foi fornecido pela mesma firma.

Estes materiais foram caracterizados quimicamente pelas técnicas de fluorescência de raios-X (por dispersão de comprimento de onda, da RIGAKU - DENKI, modelo 3063-P) e de espectrografia de emissão ótica (JARREL - ASH, montagem EBERT, 3,4 metros e equipado com retículo de 590 linhas/mm) e fisicamente por microscopia eletrônica de varredura, para avaliação da morfologia das partículas (microscópio PHILLIPS SEM 515), por sedimentação para distribuição do tamanho de partículas (SEDIGRAPH, modelo S-100) e por adsorção gasosa, para determinação da área de superfície específica (com o equipamento STRÖHLEIN INSTRUMENTS - AREA METER II).

##### III.1.2- Ligas de $\text{SmCo}_5$ e $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ Obtidas por Fusão.

As ligas  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , produzidas por fusão, foram fornecidas pela Alfa Products, com tamanho de partícula menor do que 0,59 mm (<30 mesh). Estas ligas foram caracterizadas fisicamente por difratometria de raios-X, para identificação das fases presentes (difratômetro modelo GEIRGERFLEX, da RIGAKU - DENKI, equipado com

goniômetro modelo SG-8, e radiação  $K_{\alpha}$  do cromo -  $\lambda = 2,29092 \text{ \AA}$ ) e por microscopia eletrônica de varredura e quimicamente por fluorescência de raios-X e espectrografia de emissão ótica.

### III.1.3- Gases.

Utilizou-se argônio , fornecido pela firma Air Products (>99,999%) do tipo Ultra-Puro.

### III.2- MÉTODO UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DA LIGA $\text{SmCo}_5$ .

As principais etapas do processo de redução-difusão calciotérmica estão apresentadas no fluxograma da Figura III.1.

Os reagentes foram pesados de acordo com a relação estequiométrica dada pela equação 1 e acrescentou-se uma certa quantidade em excesso de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e cálcio, que variou de 0 a 20% e 0 a 50%, respectivamente. Após a mistura e homogeneização da carga por 3 horas, em um misturador tipo TURBULA (modelo T2C da WAB), os reagentes foram carregados em um cadinho de aço inoxidável. Para a etapa de R-D calciotérmica, utilizou-se uma retorta de aço inoxidável, onde introduziu-se o cadinho com a carga, e estes foram colocados em um forno resistivo tubular e vertical, como mostrado na Figura III.2.

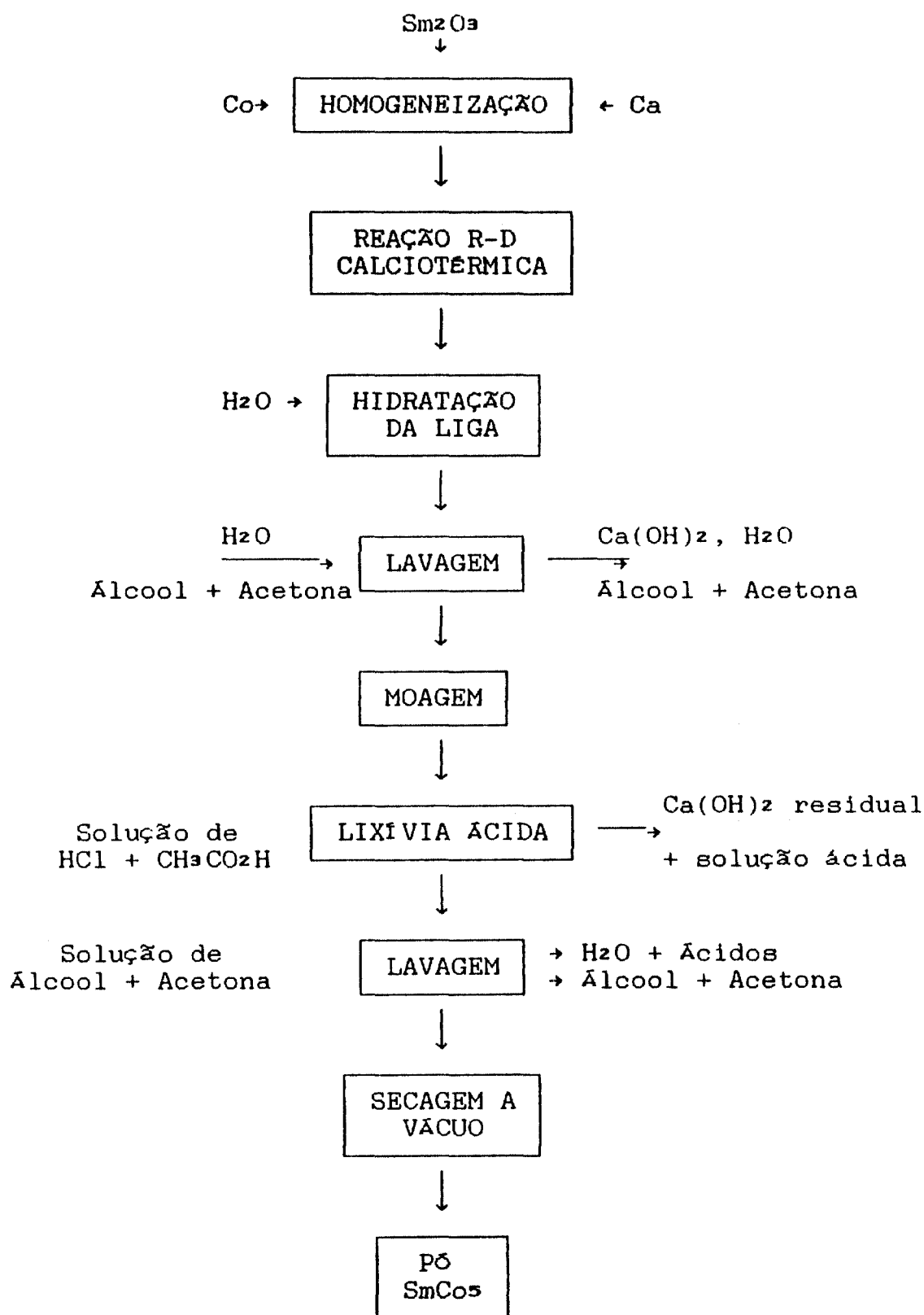


Figura III.1. Fluxograma das etapas do processo utilizado na preparação de ligas  $\text{SmCo}_5$  por redução-difusão calciotérmica.

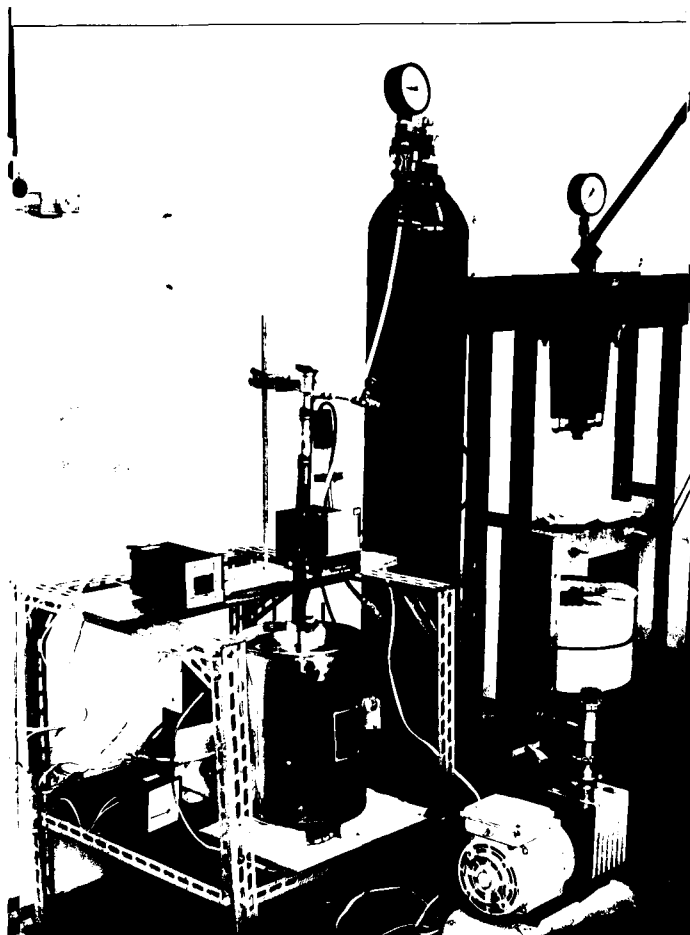


Figura III.2. Equipamentos utilizados na preparação de ligas por R-D, onde temos a retorta de aço inoxidável, forno resistivo tubular e vertical, o cilindro de gás Ar e bomba de vácuo.

Inicialmente, a retorta foi submetida a uma operação de limpeza a vácuo e realizada uma lavagem com argônio a uma pressão de  $9,8 \times 10^4$  Pa, e novamente submetida a vácuo. Essa operação foi repetida por 02 vezes. O início do aquecimento do forno é lento até à

temperatura de 400 °C, realizado sob vácuo a uma pressão entre 1,33 e 13,33 Pa, para retirada da umidade do sistema. Em seguida, o aquecimento foi rápido até atingir a temperatura de reação, que variou de 1000 a 1150 °C, mantendo-se nestas condições de 2 a 7 horas. Durante o aquecimento e próximo a 750 °C, desligava-se o sistema de vácuo e preenchia-se a retorta com argônio até uma pressão de  $9,8 \times 10^4$  Pa. Em alguns casos, optou-se pela realização de um tratamento isotérmico a 850 °C por 02 horas antes de se atingir a temperatura de reação.

Após concluída a etapa de redução calciotérmica (R-D), a retorta era resfriada rapidamente em um recipiente com água corrente. Na Figura III.3 ilustra-se os ciclos térmicos adotados neste trabalho para estudo da etapa de R-D.

O produto de reação de R-D (a liga metálica e a escória) era retirado do cadinho e imerso em um erlenmeyer contendo água deionizada, permanecendo por 23 horas, para sua total desintegração. A maior parte da escória era eliminada por sucessivas lavagens realizadas com água deionizada. Este produto era então lavado com álcool e acetona e secado a vácuo. O pó obtido era carregado no moinho de bolas, juntamente com um líquido orgânico (ciclohexano) utilizado na etapa de moagem. Na Figura III.4 apresenta-se o cadinho, o produto da reação antes da desintegração e o pó da liga após lavagem, resultantes de uma operação típica da redução calciotérmica.

A etapa de moagem foi realizada, num tempo que variou de 3 a 7 horas em um moinho de bolas. O pó moído era, então, lavado com água deionizada e uma solução ácida de 1% de ácido acético, para eliminação de resíduos da escória. Em seguida, o pó era seco e embalado a vácuo.

Para caracterização do pó da liga utilizou-se a difratometria de raios-X, para identificação das fases, análise química por espectrometria de emissão ótica, para determinação principalmente do teor de cálcio, e o método Fisher (FISHER SUB-SIEVE SIZER, modelo 95, Norma ASTM B-330) para determinação do tamanho médio de partículas.

### III.3- MÉTODO UTILIZADO PARA PRODUÇÃO DE ÍMÃS $\text{SmCo}_5$ .

As etapas do processo utilizado para fabricação de ímãs  $\text{SmCo}_5$  estão mostradas na Figura III.5. Na etapa de ajuste da composição utilizou-se, numa concentração de 30% em peso, a liga  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , rica em Sm, fornecida pela Alfa Products, que foi moída até um tamanho médio de partículas entre 4 e 8 microns. O mesmo procedimento foi adotado para a liga  $\text{SmCo}_5$ , tanto a produzida neste trabalho como aquela fornecida pela Alfa Products.

A compactação dos pós foi realizada a uma pressão de  $6,86 \times 10^7$  Pa, sob um campo magnético de 8 kOe (Figura III.6), obtendo-se pastilhas com diâmetro da ordem de 10 mm e altura entre 6 e 8 mm.

As pastilhas eram carregadas em um cadinho de aço inoxidável e colocadas em uma retorta, também de aço inoxidável, que introduziu-se em um forno tubular horizontal para as etapas de sinterização e tratamento térmico (Figura III.7). Inicialmente eram realizadas 03 operações de lavagem da retorta com argônio, seguidas de um aquecimento lento até  $150^\circ\text{C}$  sob vácuo para retirada dos materiais voláteis do sistema. Esta operação variava de 01 a 02 horas. Aumentava-se, então, a temperatura do forno, de forma mais rápida, até atingir a temperatura de sinterização, isto é, a  $1125^\circ\text{C}$ .

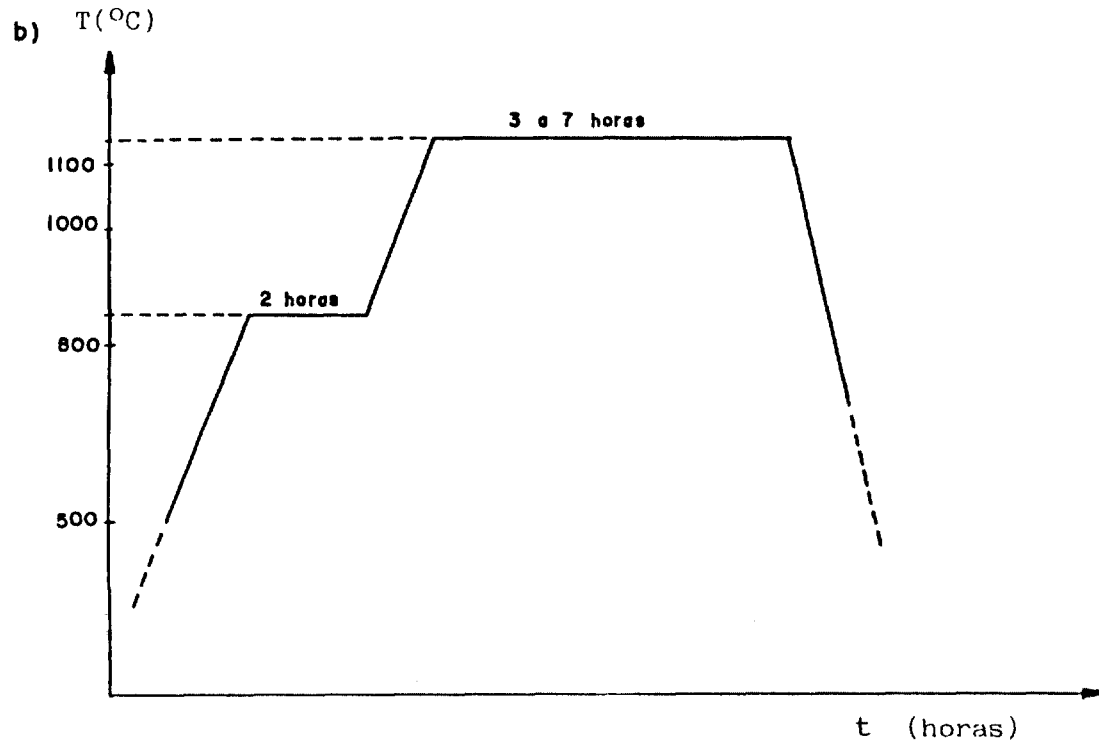
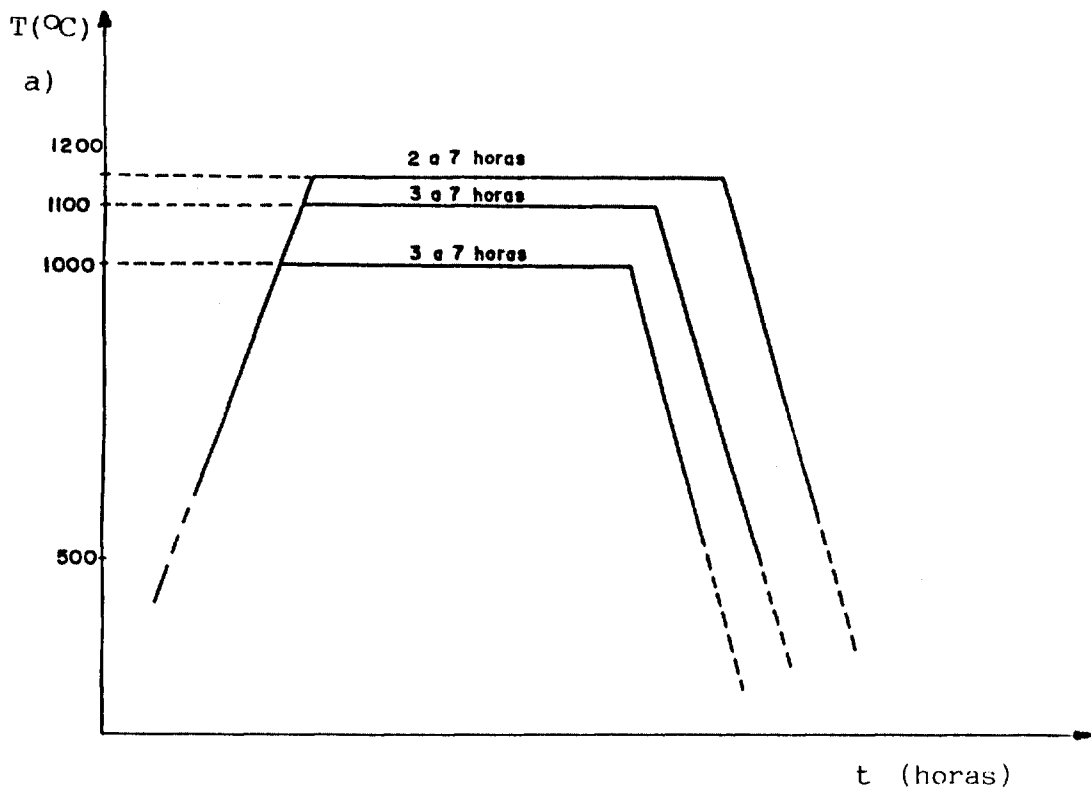


Figura III.3. Ciclos de reação de R-D calciotérmica. (a) Temperaturas de 1000, 1100 e 1150 °C, com tempo de reação entre 02 e 07 horas. (b) Reação com dois patamares isotérmicos. O primeiro a 850 °C, para redução do óxido de samário, por 02 horas, e o segundo a temperatura de 1150 °C para a reação de difusão, entre 03 e 07 horas.

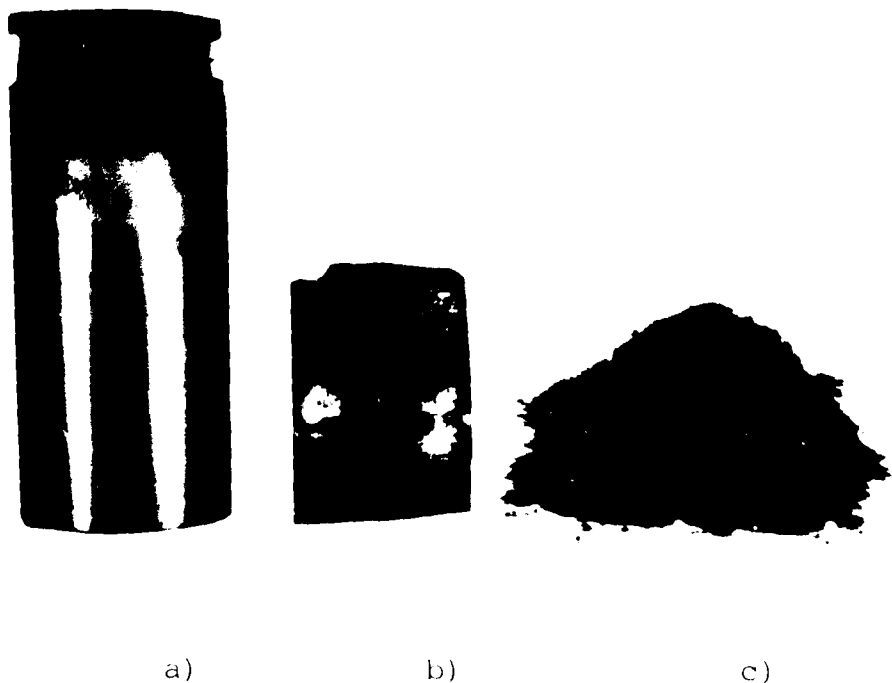


Figura III.4. (a) Cadinho utilizado na reação de R-D; (b) produto de reação após R-D e, (c) pó da liga após lavagem.

mantendo-se por 30 minutos. Igualmente, durante o aquecimento, quando a temperatura de  $825^{\circ}\text{C}$  era atingida, desligava-se o sistema de vácuo e a retorta era preenchida com argônio até à pressão de  $9,8 \times 10^4$  Pa.

Após a sinterização, era realizado um resfriamento a uma taxa de aproximadamente  $1,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até à temperatura de  $925^{\circ}\text{C}$ , sendo então, mantida num tempo que variou entre 03 e 06 horas para o tratamento térmico das pastilhas. Após esta etapa, as pastilhas eram resfriadas rapidamente, colocando-se a retorta em um recipiente com água corrente. As pastilhas eram então polidas superficialmente e, finalmente, eram magnetizadas num campo da ordem de 8 kOe. Na Figura III.8 ilustra-se o ciclo térmico adotado para as etapas de sinterização e tratamento térmico.

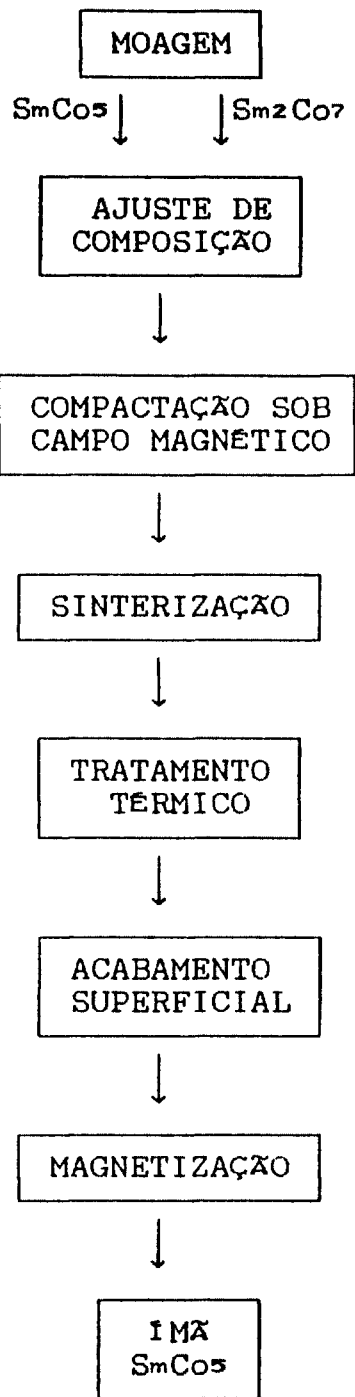


Figura III.5. Fluxograma do processo utilizado na preparação de ímãs  $\text{SmCo}_5$ .

Utilizou-se a difração de raios-X, o espectrômetro de emissão ótica, microscopia ótica, o analisador de infra-vermelho (LECO, modelo TC 136, com fluxo de níquel) e o de fluxo magnético (HISTERESISGRAPH, modelo MH-5020) para caracterização dos ímãs produzidos.



Figura III.6. Equipamentos utilizados na preparação de ímãs  $\text{SmCo}_5$ . Prensa uniaxial com magnetizador para orientação das partículas.

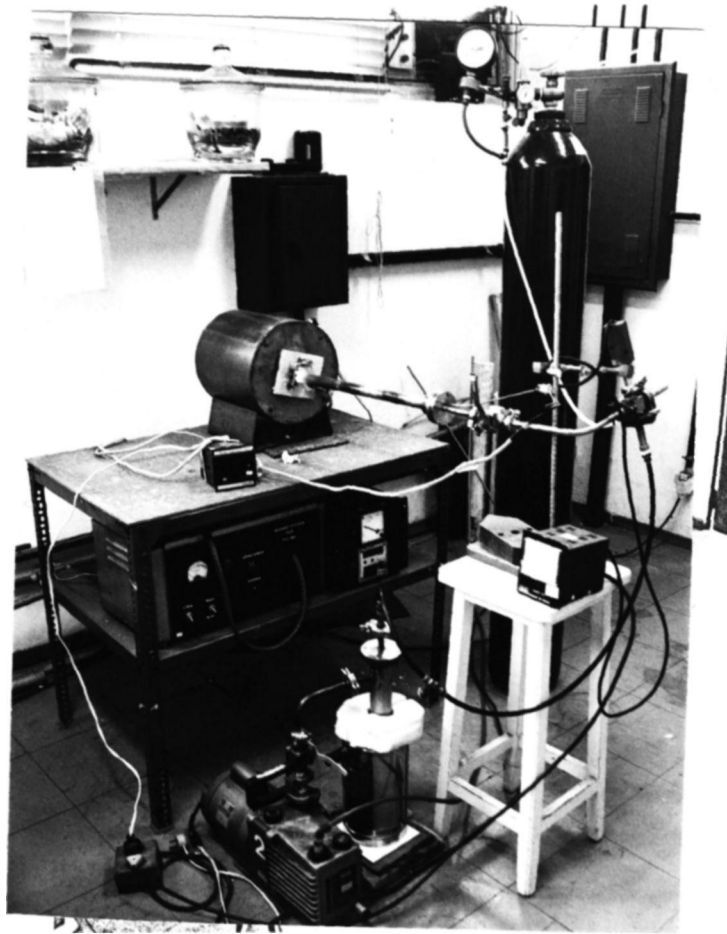


Figura III.7. Equipamentos utilizados na sinterização de ímãs  $\text{SmCo}_5$ . Forno resistivo horizontal, retorta de aço inoxidável, bomba de vácuo e cilindro de gás Ar.

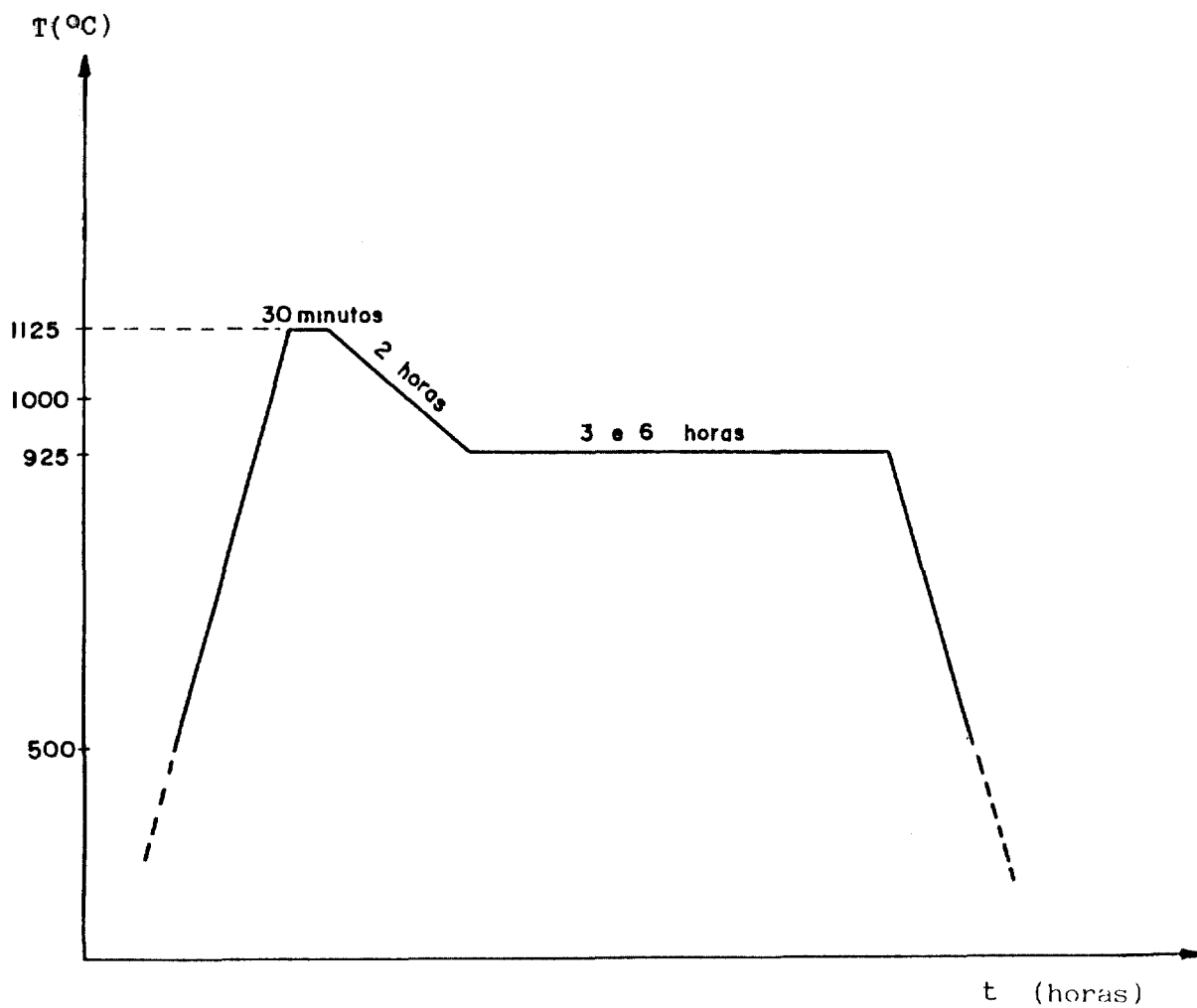


Figura III.8. Ciclo de sinterização e tratamento térmico utilizados na fabricação de ímãs  $\text{SmCo}_5$ .

#### IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO.

##### IV.1- CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.

##### IV.1.1- Óxido de Samário - $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Na Tabela IV.1, estão mostrados os resultados da análise química do óxido de samário como recebido. Pode-se verificar que este óxido é de alta pureza (>99,0%), como especificado pelo fornecedor.

Tabela IV.1. Análise química do óxido de samário realizada por fluorescência de raios-X e espectrografia de emissão ótica.

ELEMENTO	FLUORESCÊNCIA (%)	ELEMENTO	ESPECTROGRAFIA (%)
La	0,13	Hg	< 0,0045
Pr	0,06	Ca	< 0,02
Gd	< 0,05	Mn	< 0,0015
Nd	< 0,05	Ba	< 0,0015
Y	< 0,025	Cu	< 0,0045
		Fe	< 0,0075

Na Figura IV.1 apresenta-se uma curva de distribuição granulométrica do óxido de samário, o diâmetro médio das partículas deste óxido, também determinado pelo Sedigraph, foi de 1,12 microns, e a área da superfície específica igual a 4,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Na Figura IV.2, é

mostrada a micrografia deste pó, que apresenta-se na forma de aglomerados.

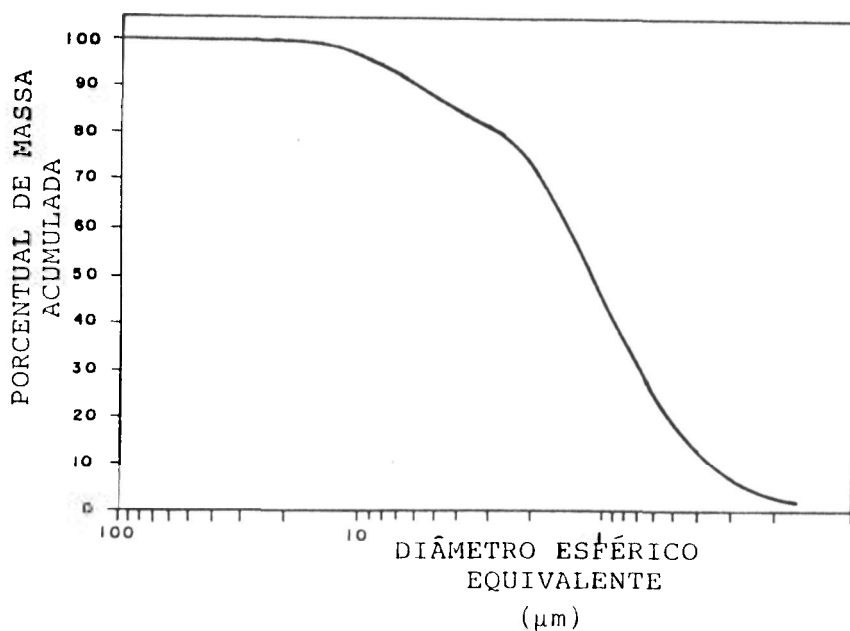


Figura IV.1. Distribuição do tamanho de partículas do óxido de samário.

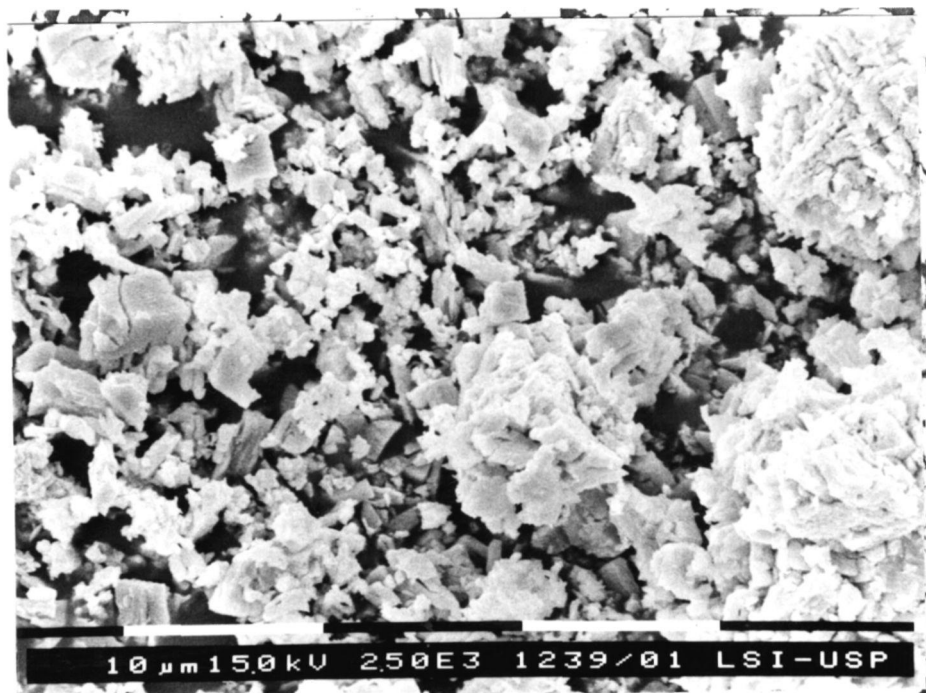


Figura IV.2. Micrografia obtida a partir do óxido de samário (MEV).

Com um diâmetro médio relativamente pequeno é de se esperar uma alta reatividade na reação de R-D, como, de fato, foi observado nos ensaios realizados.

#### IV.1.2. Cobalto e Cálcio

A análise química destes materiais está apresentada na Tabela IV.2. Pode-se verificar que, como o óxido de samário, estas matérias primas também são de alta pureza. Na Figura IV.3, apresenta-se uma micrografia obtida a partir do cobalto, encontrando-se também na forma de aglomerados.

Tabela IV.2. Análise química do cobalto e cálcio realizada por espectrografia de emissão ótica.

ELEMENTO	Cobalto (%)	Cálcio (%)
Fe	0.2	< 0,007
Ni	0.2	—
Zn	< 0.35	—
Si	< 0.015	< 0,007
Pb	< 0.01	—
Cu	0.02	—
Hg	—	0.3
Al	—	0.35

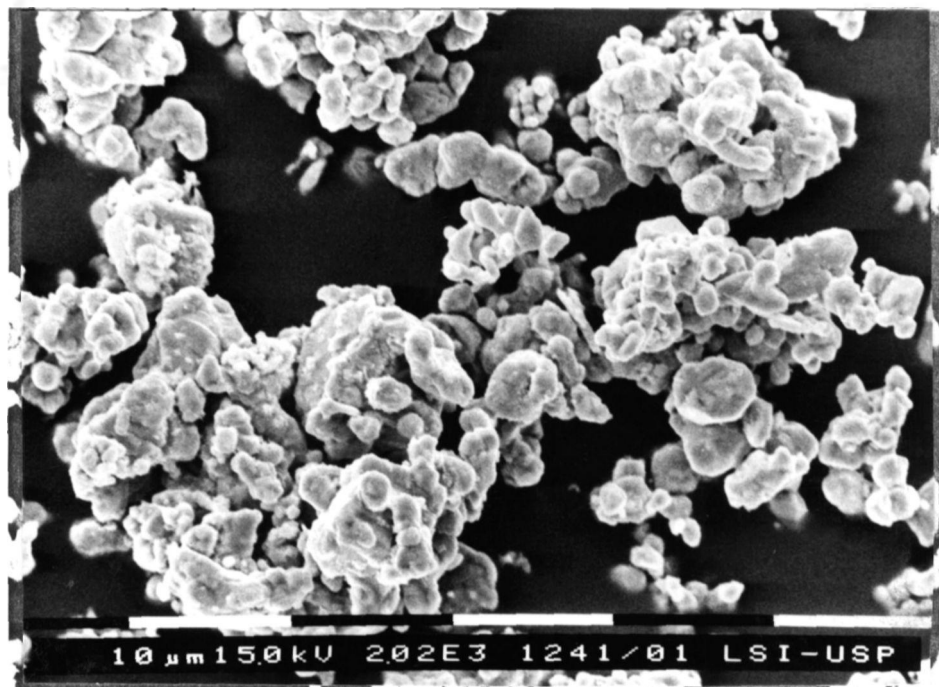


Figura IV.3. Micrografia do cobalto metálico (MEV).

#### IV.1.3. $\text{SmCo}_5$ e $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ Obtidos por Fusão.

Na Figura IV.4 apresenta-se os difratogramas de raios-X dos pós de  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , como fornecidos pela firma Alfa. Pode-se verificar que a liga  $\text{SmCo}_5$  apresenta valores de intensidade relativa muito próximos aos catalogados na ficha JCPDS ("Joint Committee on Powder Diffraction Standards"- Tabela IV.3). Micrografias obtidas a partir destes pós são mostradas na Figura IV.5(a) e (b), onde pode-se verificar que os mesmos se apresentam na forma de aglomerados. Na Tabela IV.4, estão mostrados os resultados da análise química de impurezas da liga  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ .

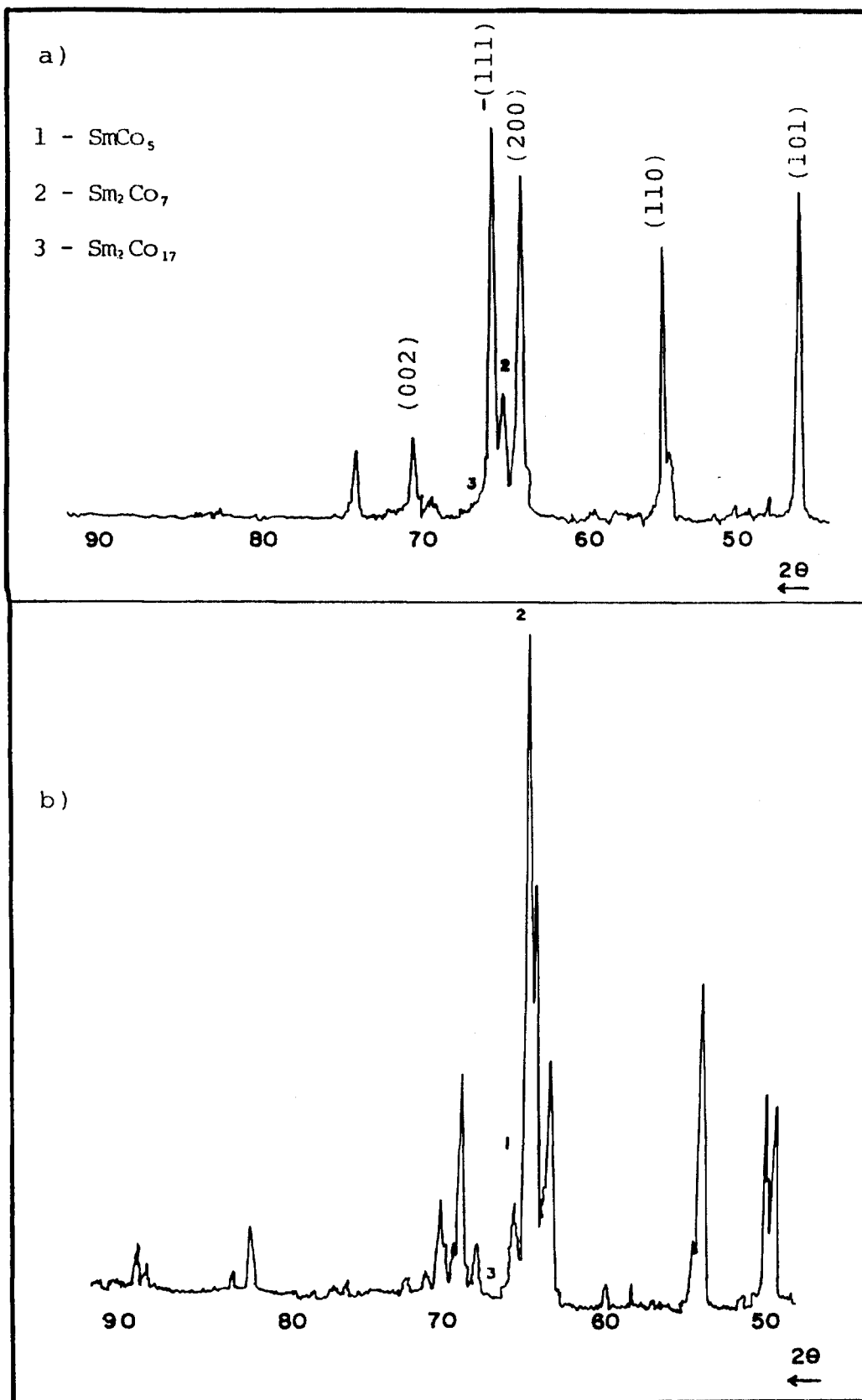
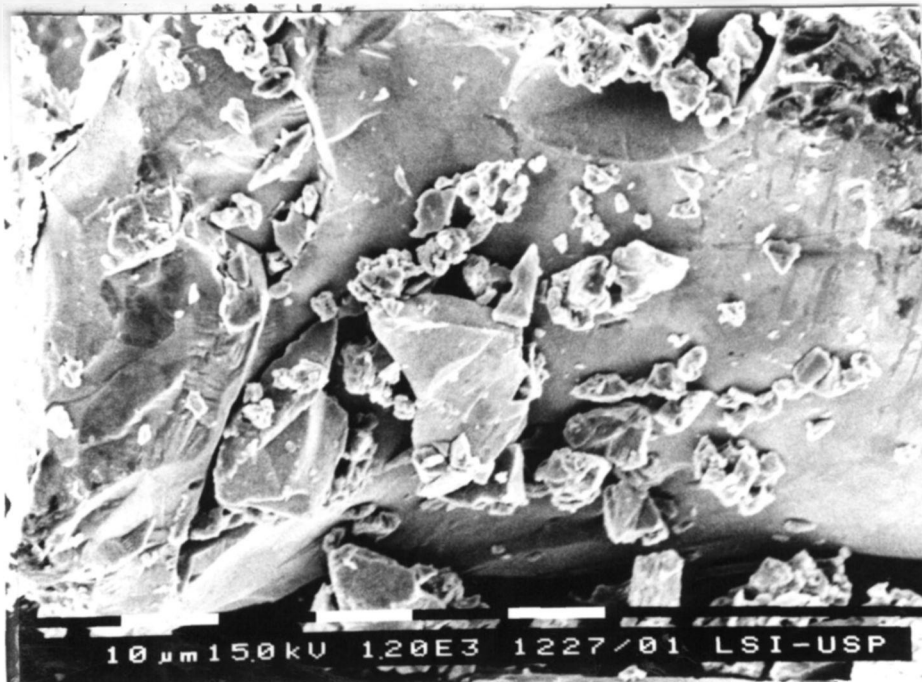


Figura IV.4. Difratoogramas de raios-X das ligas: (a)  $\text{SmCo}_5$  e (b)  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  obtidas por fusão, da firma Alfa. 1, 2 e 3 representam os picos de maior intensidade das fases (1:5), (2:7) e (2:17).

a)



b)

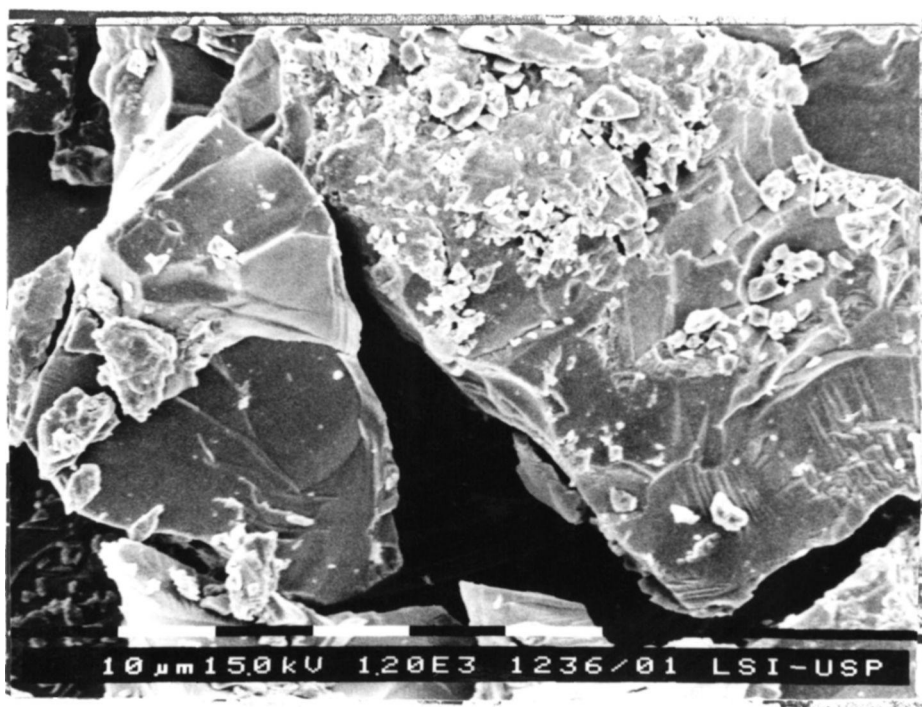


Figura IV.5. Micrografias das ligas obtidas por fusão da firma Alfa:  
(a) SmCo<sub>5</sub> e (b) Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> (MEV).

Tabela IV.3. Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I<sub>0</sub>) referentes aos picos mais intensos de difração de raios-X do SmCo<sub>5</sub> padronizado.

SmCo <sub>5</sub> Padrão			
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl	2θ
2,929	60	101	46,043
2,498	36	110	54,587
2,164	36	200	63,920
2,116	100	111	65,549
1,989	24	002	70,325

Tabela IV.4. Análise química das ligas SmCo<sub>5</sub> e Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> (importadas), realizadas por espectrografia de emissão ótica e fluorescência de raios-X.

ELEMENTO	ESPECTROGRAFIA(%)	
	SmCo <sub>5</sub>	Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>
Fe	< 0,0025	0,05
Cr	< 0,0045	< 0,0045
Ni	0,03	< 0,045
Si	< 0,0015	< 0,008
Al	< 0,0070	0,0070
Mn	< 0,0015	0,0015
Mg	< 0,0045	< 0,0045
Pb	< 0,0045	< 0,0045
Sn	< 0,0030	< 0,0030
Bi	< 0,0015	< 0,0015
V	< 0,0030	< 0,0030
Cu	< 0,0015	< 0,0045
Ca	< 0,0025	0,020

ELEMENTO	FLUORESCÊNCIA(%)	
	SmCo <sub>5</sub>	Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>
La	< 0,05	< 0,05
Pr	0,17	0,20
Gd	< 0,05	< 0,05
Nd	< 0,05	< 0,05
Y	< 0,05	< 0,05

#### IV.2- PROCESSO DE REDUÇÃO - DIFUSÃO CALCIOTÉRMICA.

O processo R-D calciotérmica mostrou-se, no presente trabalho, adequado à obtenção da liga metálica  $\text{SmCo}_5$ . Entretanto, observou-se frequentemente a presença de uma segunda ou até de terceira fase ( $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ). A presença de outras fases era fortemente dependente de muitas variáveis do processo, tais como, atmosfera de reação, concentração do óxido de samário, etc...[65].

Dessa forma na primeira parte deste trabalho procurou-se adequar a atmosfera para a reação de R-D. Na segunda, estudou-se a influência de algumas variáveis de processo tais como: a) o teor em excesso de óxido de samário, em relação ao cobalto da equação 2, b) o teor em excesso do agente redutor cálcio em relação ao  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e, c) o efeito da temperatura e do tempo no comportamento da reação de R-D. Na terceira parte foram preparados ímãs de  $\text{SmCo}_5$ , com pós obtidos nas melhores condições definidas na segunda parte do trabalho.

Nos experimentos realizados tanto para obtenção de pós como para preparação de ímãs procurou-se ajustar a melhor relação entre as fases  $\text{SmCo}_5$  /  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , bem como eliminar a fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (2:17), rica em cobalto, já que a mesma é prejudicial às propriedades magnéticas dos ímãs  $\text{SmCo}_5$ .

##### IV.2.1- Influência da Atmosfera de Reação de R-D.

Os experimentos foram realizados sob vácuo, numa pressão que variou de 1,33 a 13,33 Pa, ou em atmosfera de argônio ultra-puro, a uma pressão de  $9,8 \times 10^4$  Pa, mantendo-se constantes outras variáveis do processo, tais como: excesso de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (20% em peso),

excesso de Ca (25% em peso) em relação ao  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , temperatura de 1150  $^{\circ}\text{C}$  e 03 horas de reação.

Os difratogramas de raios-X (Figura IV.6) mostram que a liga produzida sob vácuo apresenta maior concentração da fase rica em Co,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , além da presença de óxido de samário, em relação à obtida sob atmosfera de argônio.

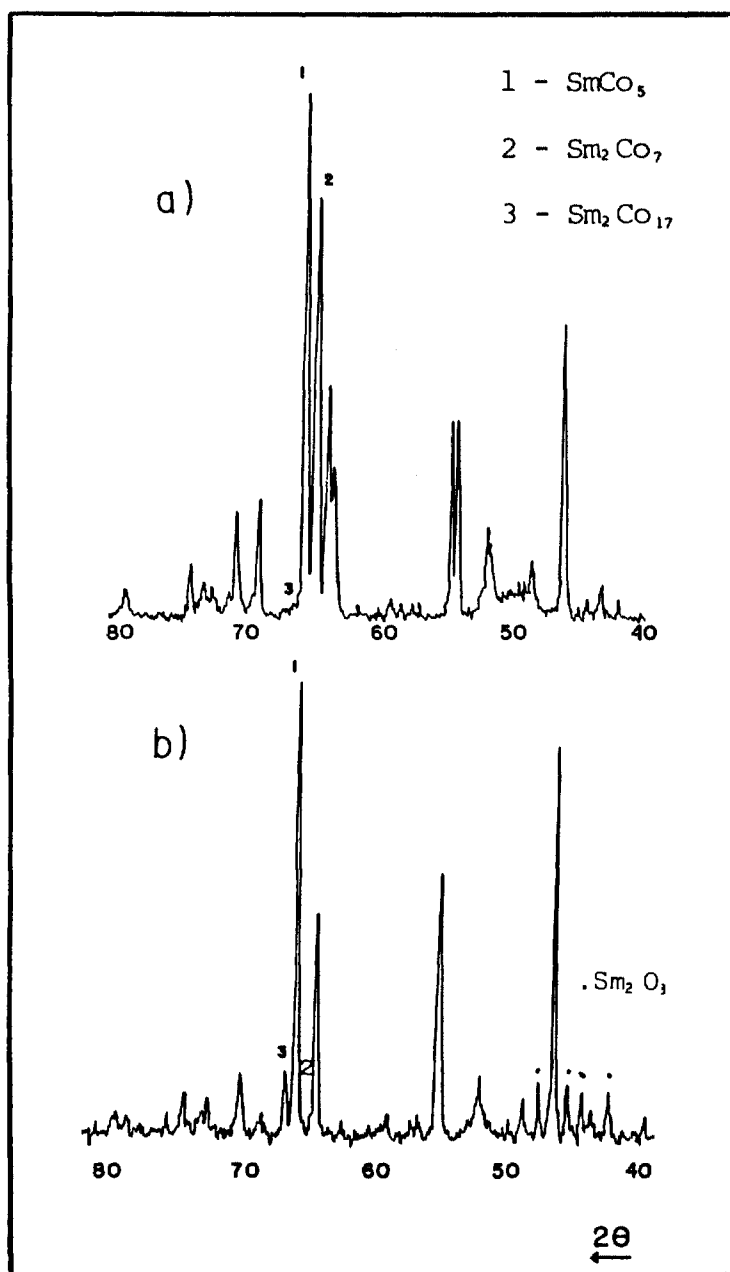


Figura IV.6. Difratogramas de raios-X dos pós obtidos por R-D. (a) atmosfera de argônio e (b) vácuo.

Os valores de rendimento da reação, calculados em função da massa obtida em relação à massa teórica, e os dados de distribuição granulométrica, após as etapas de desintegração e lavagem das ligas produzidas, são mostrados na Tabela IV.5.

A perda de massa da liga produzida a vácuo, é levemente superior àquela produzida sob argônio, provavelmente indicando uma pequena perda do agente redutor ou do samário metálico. O produto formado sob vácuo apresenta uma distribuição granulométrica mais grosseira sendo necessário uma etapa de britagem antes da moagem. Na etapa de moagem procurou-se atingir uma condição tal que o diâmetro médio das partículas se situasse no intervalo entre 4 e 8 microns (método Fisher). Observou-se que o tempo necessário de moagem foi maior para a liga importada (preparada por fusão), seguida da liga obtida sob vácuo e em argônio, como mostrado na Tabela IV.6.

Tabela IV.5. Rendimento da reação de R-D e a granulometria após as etapas de desintegração e lavagem obtidas a partir das ligas produzidas a vácuo e por atmosfera de argônio.

MÉTODO	RENDIMENTO DA REAÇÃO (%)	GRANULOMETRIA(%)					
		2.00 (mm)	0.85 (mm)	0.59 (mm)	0.25 (mm)	0.149 (mm)	<0.149 (mm)
VÁCUO	93-94	33.0	9.0	1.0	1.8	2.0	53.2
ARGÔNIO	95-96	-	4.5	1.0	5.8	3.7	85.0

Tabela IV.6. Tempo de moagem, diâmetro médio das partículas e o teor de cálcio obtidos a partir das ligas produzidas por R-D, a vácuo e sob atmosfera de argônio, comparados com a liga preparada por fusão (importada).

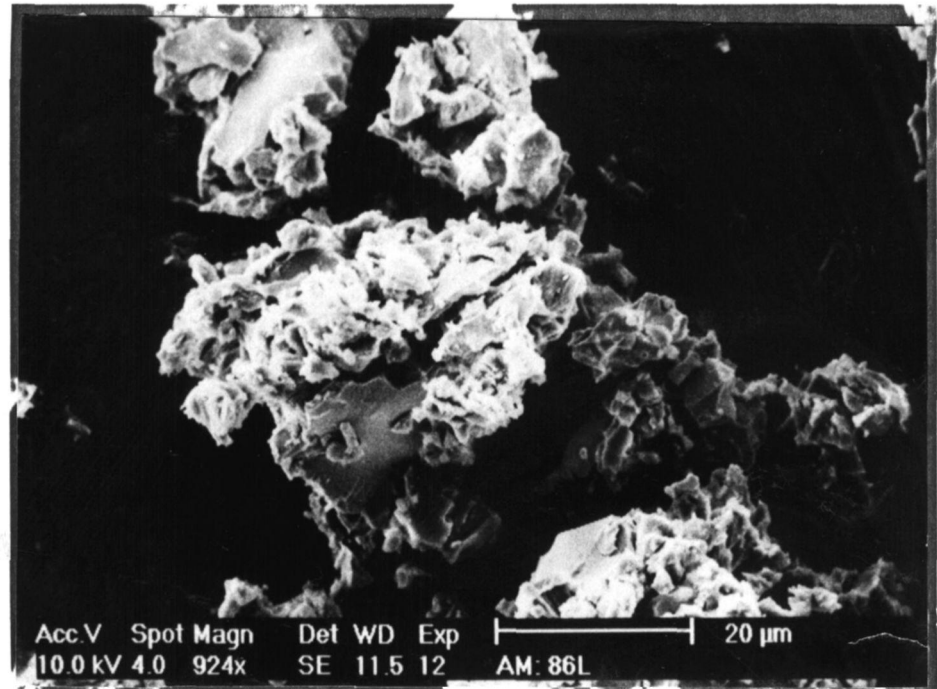
MÉTODO	TEMPO MOAGEM (minutos)	φ MÉDIO (μm) (FSSS)	CÁLCIO APÓS MOAGEM (%)	CÁLCIO APÓS a.a.* (%)
VÁCUO	240-270	4 a 6	2,50	0,15
ARGÔNIO	180-210	4 a 6	0,75	0,09
FUSÃO	300-360	4 a 6	0,03	-

\* a.a. = ataque ácido

Nessa tabela apresenta-se os valores de diâmetro médio das partículas, e os teores de cálcio (após moagem e lixívia ácida). Esses dados são comparados, nessa tabela, com os resultados obtidos com a liga fornecida pela firma Alfa. Na Figura IV.7 apresenta-se duas micrografias relativas aos pós obtidos sob vácuo e argônio. As Figuras IV.5(a) e IV.7(b) mostram que as ligas produzidas por fusão (importada) apresentam-se numa forma maciça ou compacta, enquanto que as obtidas no processo R-D são esponjosas ou altamente porosas, facilitando a sua moagem. O teor de cálcio das ligas foi superior quando obtidas sob vácuo, que manteve-se mais alto mesmo após a lixívia ácida.

A partir desses resultados utilizou-se atmosfera de argônio.

a)



b)

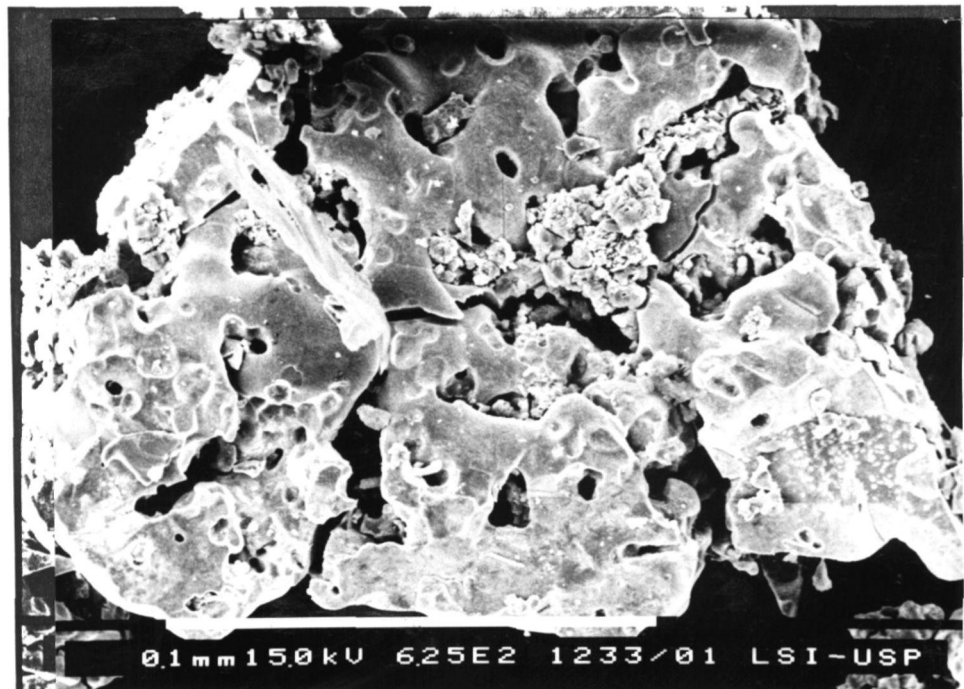


Figura IV.7. Micrografias de pós da liga  $\text{SmCo}_5$  obtidas por R-D.  
(a) sob vácuo e (b) atmosfera de argônio.

#### IV.2.2- Influência do Excesso de Óxido de Samário.

Nesta etapa, variou-se a concentração em excesso do óxido de samário de 0 a 25% em peso, em relação a equação 2, com a finalidade de obter ligas do tipo  $\text{SmCo}_x$ , onde  $4,00 < x < 5,00$ . Foram mantidas constantes: concentração em excesso de Ca igual a 25%, a temperatura de  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o tempo de 3 horas de reação. Pelos difratogramas de raios-X mostrados na Figura IV.8 ocorre um aumento na concentração da fase rica em samário,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , com o aumento de óxido de samário em excesso, o que é interessante para as etapas posteriores do processamento de ímãs, prevenindo a formação da fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , devido à perda do Sm. Simultaneamente, observa-se uma diminuição da fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  com o aumento de  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ .

Para avaliar como a concentração das fases ( $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ), presentes nas ligas, variava em função do teor em excesso de óxido de samário, procurou-se estabelecer uma relação entre a maior intensidade dos picos de difração de raios-X dessas fases. Assim, para verificar a relação de intensidade entre as fases  $\text{SmCo}_5$  (1:5) e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  (2:7), dividiu-se a intensidade dos picos mais intensos dessas fases, dadas por  $I(1:5) / I(2:7)$ . Na Figura IV.9 apresentam-se as curvas referentes à relação dos picos de maior intensidade, das fases (1:5) / (2:7) e (1:5) / (2:17) em função da concentração do óxido de samário em excesso.

Observa-se que a curva  $I(1:5) / I(2:17)$  aumenta rapidamente até uma concentração em excesso de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  próximo de 10%, mantendo-se constante para uma concentração superior. Por outro lado, a curva  $I(1:5) / I(2:7)$  é sempre decrescente. Os resultados indicam que, nas condições experimentais testadas, a concentração da fase(2:17)

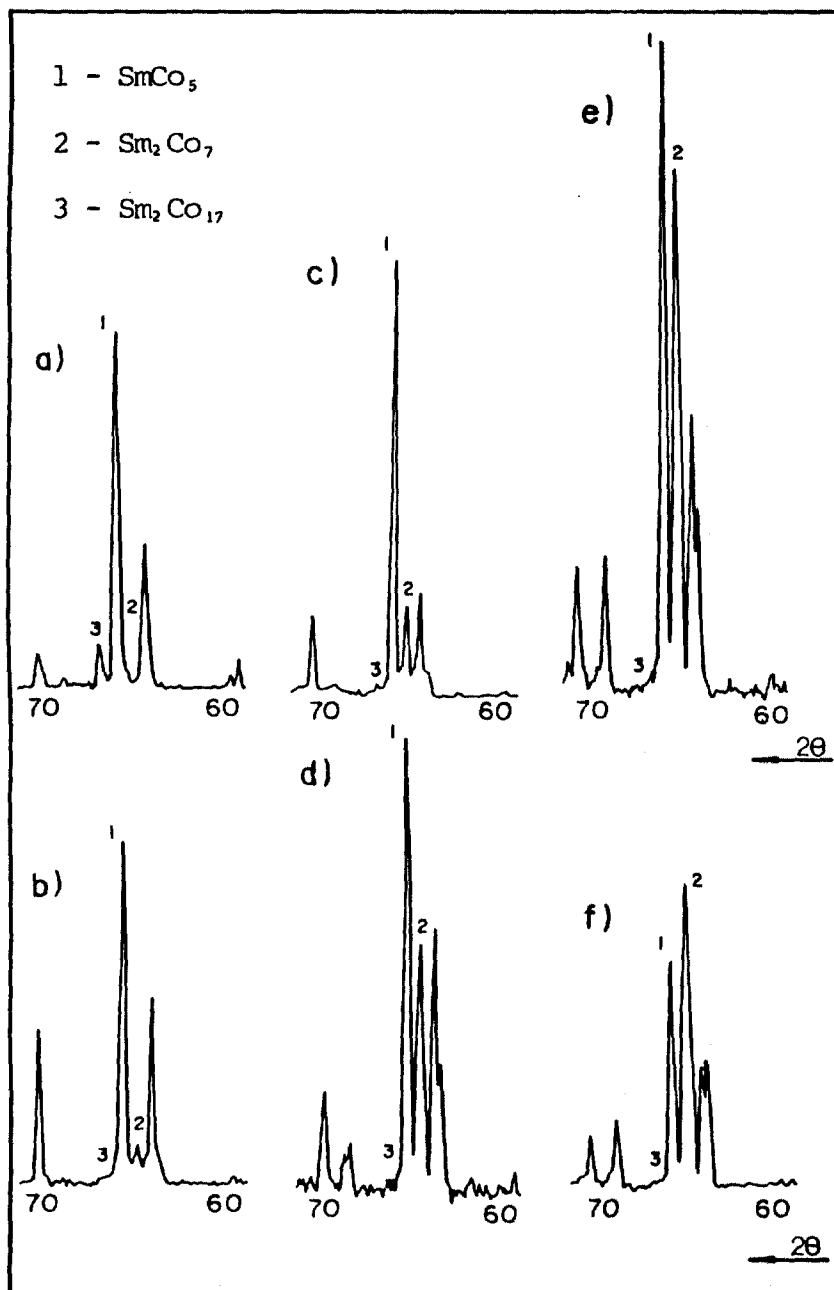


Figura IV.8. Difratoogramas de raios-X dos pós da liga  $\text{SmCo}_5$  obtidas por R-D, com a variação em excesso do óxido de samário. (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20% e (f) 25%.

diminua com o aumento do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Igualmente, diminua a concentração da fase (1:5) em relao  fase (2:7). Para altos teores de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , a liga  predominantemente  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , como observado na Figura IV.8.

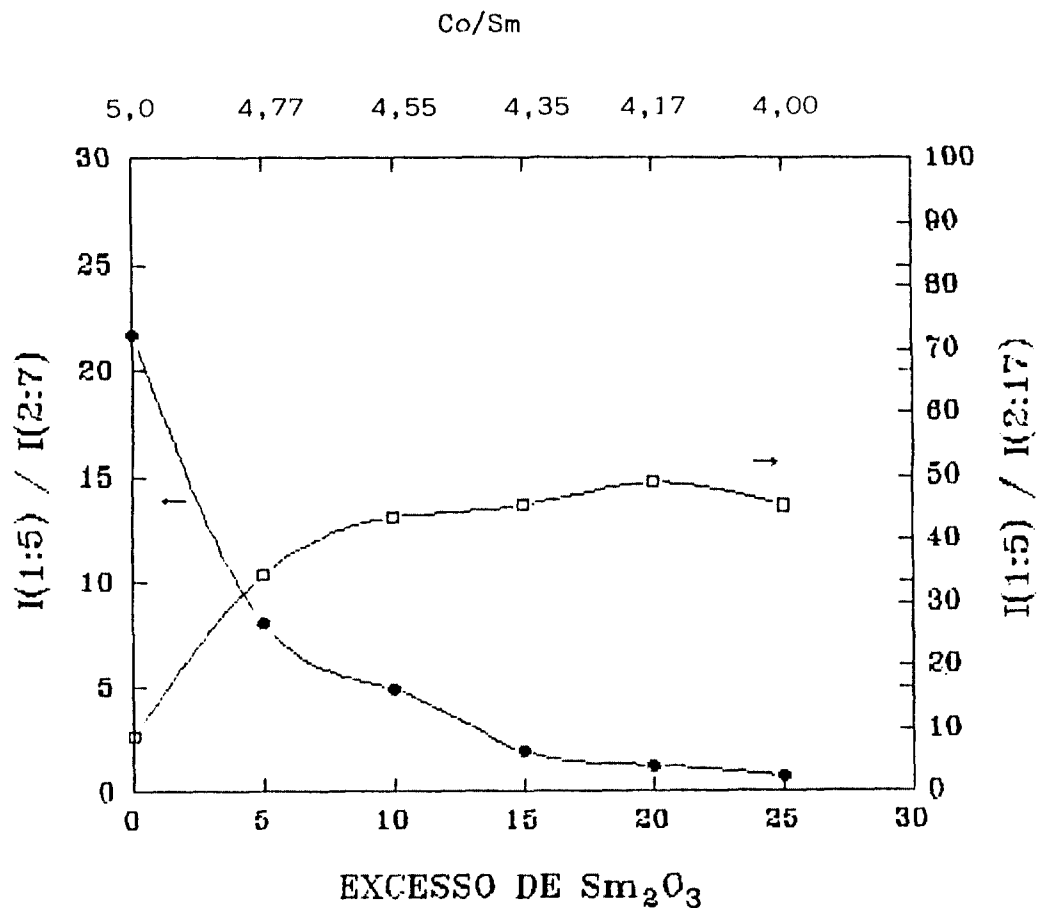


Figura IV.9. Efeito da variao do excesso de óxido de samário nas fases presentes na liga  $\text{SmCo}_5$  preparada por R-D. Relao entre os picos de maior intensidade dos difratogramas de raios-X das fases (1:5) e (2:7) e entre (1:5) e (2:17).

Para a próxima etapa deste trabalho, que foi estudar a influência do teor em excesso do agente redutor (Ca) na preparação da liga  $\text{SmCo}_5$ , fixou-se a concentração em excesso do óxido de samário em 20% em peso em relação ao cobalto, mantendo-se a mesma temperatura e tempo de reação da etapa anterior.

#### IV.2.3- Influência do Excesso do Agente Redutor.

Outra variável que pode influenciar a composição das fases é o teor em excesso do cálcio. A concentração em excesso de Ca foi variada de 0 a 50% em peso.

Na Figura IV.10 estão mostrados os difratogramas de raios-X das ligas obtidas nestes experimentos. Observa-se que, com o aumento do teor de cálcio, ocorre uma grande diminuição na intensidade da fase (2:17). De forma análoga ao item anterior, a relação entre as fases pode ser observada na Figura IV.11. A relação entre as fases (1:5) / (2:17), aumenta até uma concentração próxima de 25% de Ca, mantendo-se constante acima deste valor. Por outro lado, a relação entre (1:5) / (2:7) apresenta uma pequena oscilação.

A partir destes resultados fixou-se a concentração do cálcio em 25% em peso, em relação ao óxido de samário, para a continuidade dos estudos.

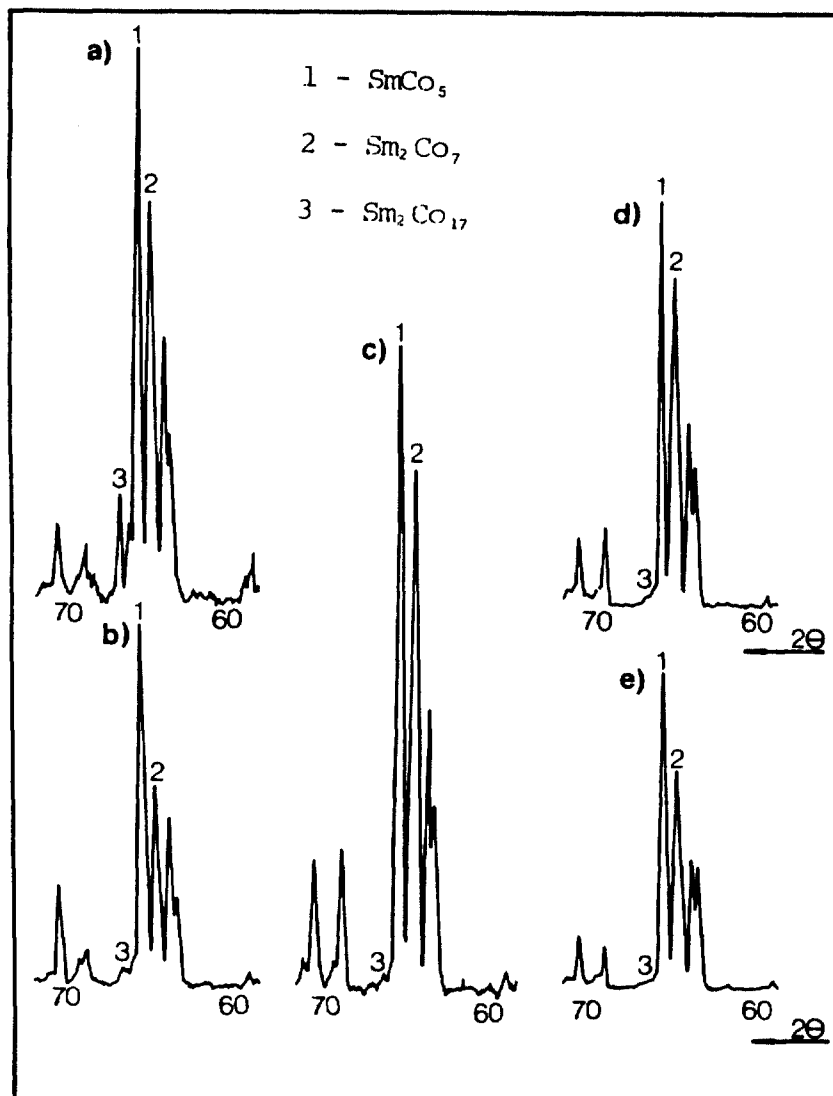


Figura IV.10. Difrátogramas de raios-X de pós da liga  $\text{SmCo}_5$  obtidas por R-D, com a variação do excesso de cálcio metálico em relação ao óxido de samário em excesso de 20%. (a) 0%; (b) 10%; (c) 25%; (d) 35% e (e) 50%.

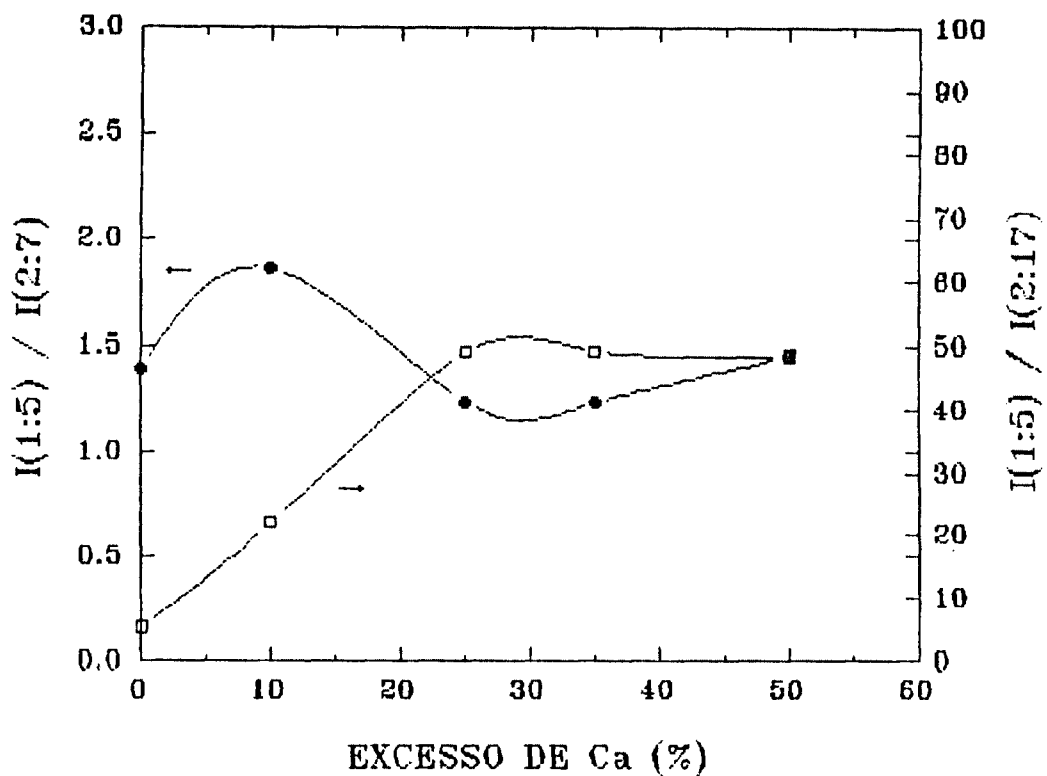


Figura IV.11. Efeito da variação do excesso de cálcio nas fases presentes da liga  $\text{SmCo}_5$ . Relação entre os picos de maior intensidade das fases (1:5) e (2:7) e entre (1:5) e (2:17).

#### IV.2.4- Influência do Tempo de Reação de R-D.

Como a reação de R-D envolve duas etapas, ou seja a de redução do óxido de samário, seguida da difusão do Sm no cobalto, o tempo de reação é um parâmetro muito importante a ser definido. Para avaliá-lo, variou-se o tempo da reação global de 2 a 7 horas. Foram preparadas amostras com concentrações em excesso de 15% e 20% de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , mantendo-se a concentração de Ca em 25% em excesso em relação ao óxido de samário, e a temperatura em 1150 °C.

Pode-se observar pelas Figuras IV.12 e IV.13 que, com o aumento do tempo de reação até 5 horas, diminui a concentração da fase (2:17) para as duas condições. Para um tempo de reação superior a 5 horas observa-se um declínio na relação (1:5) / (2:17), o que mostra um leve aumento na concentração da fase (2:17), provavelmente devido a perdas do samário por evaporação. Comparando-se as duas concentrações de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , nota-se que, para 20%, a reação mostrou ser mais efetiva na diminuição da fase (2:17). A relação entre as fases (1:5) / (2:7), apresentou uma pequena oscilação nos ensaios realizados.

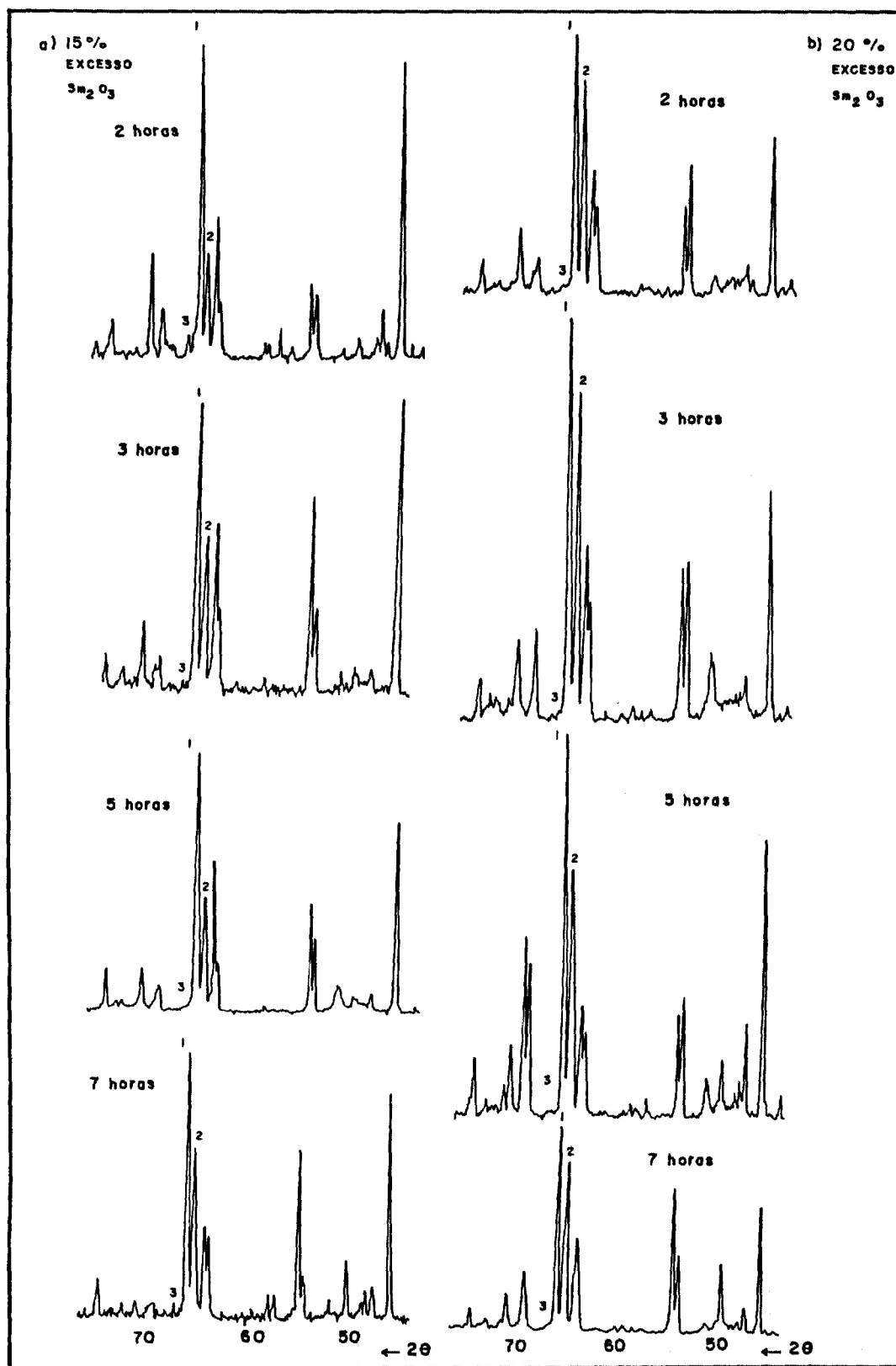


Figura IV.12. Difratogramas de raios-X das ligas  $\text{SmCo}_5$  obtidas por R-D, com concentrações de (a) 15 e (b) 20% em excesso de óxido de samário, variando-se o tempo de reação de 2 a 7 horas.

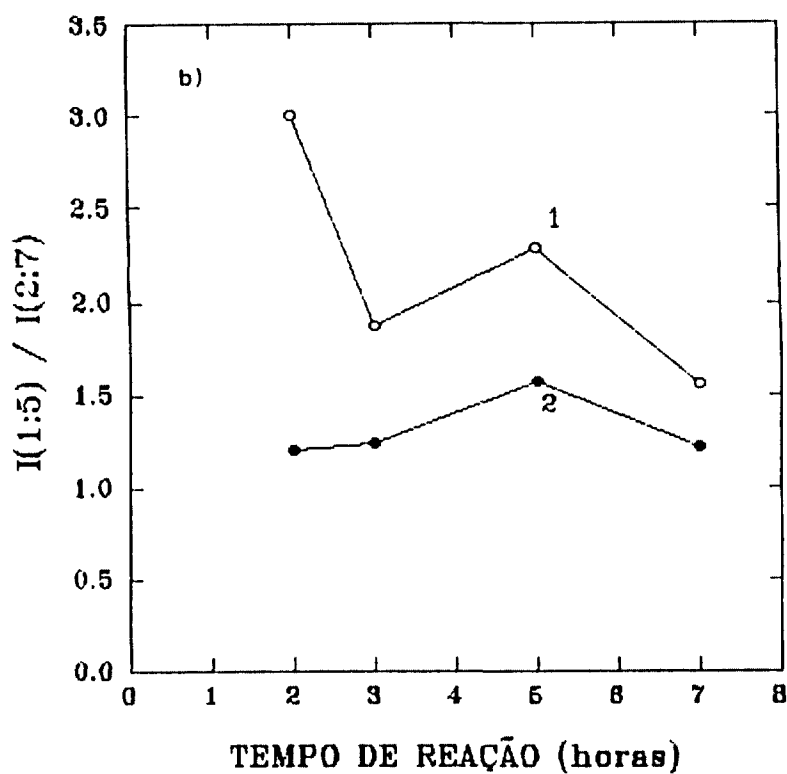
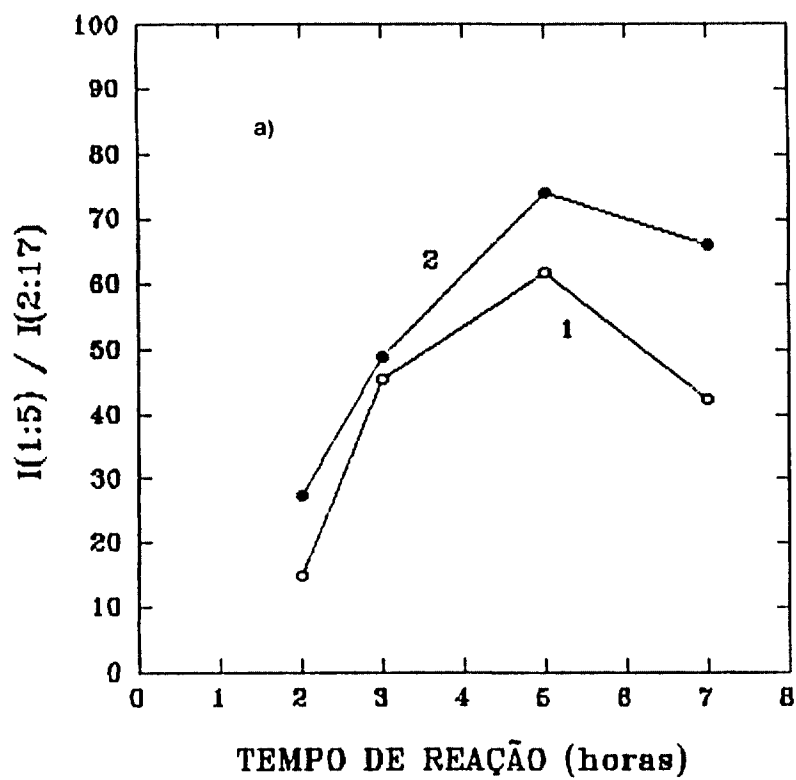


Figura IV.13. Efeito da variação do tempo de reação de R-D nas fases presentes na liga  $\text{SmCo}_5$ , para excessos de (1) 15 e (2) 20% de óxido de samário. (a) Relação entre os picos de maior intensidade das fases (1:5) e (2:17) e (b) entre (1:5) e (2:7).

#### IV.2.5- Influência da Temperatura de Reação de Redução - Difusão.

Com a finalidade de otimizar a temperatura e o tempo de reação procurou-se também avaliar a reação de R-D nas temperaturas de 1000 °C e 1100 °C e comparar com os resultados obtidos a 1150 °C. Nas Figuras IV.14 e IV.15 pode-se verificar que a reação foi mais efetiva na preparação da liga  $\text{SmCo}_5$ , observando-se a relação entre as fases presentes, para a temperatura de 1150 °C e tempo de 5 horas.

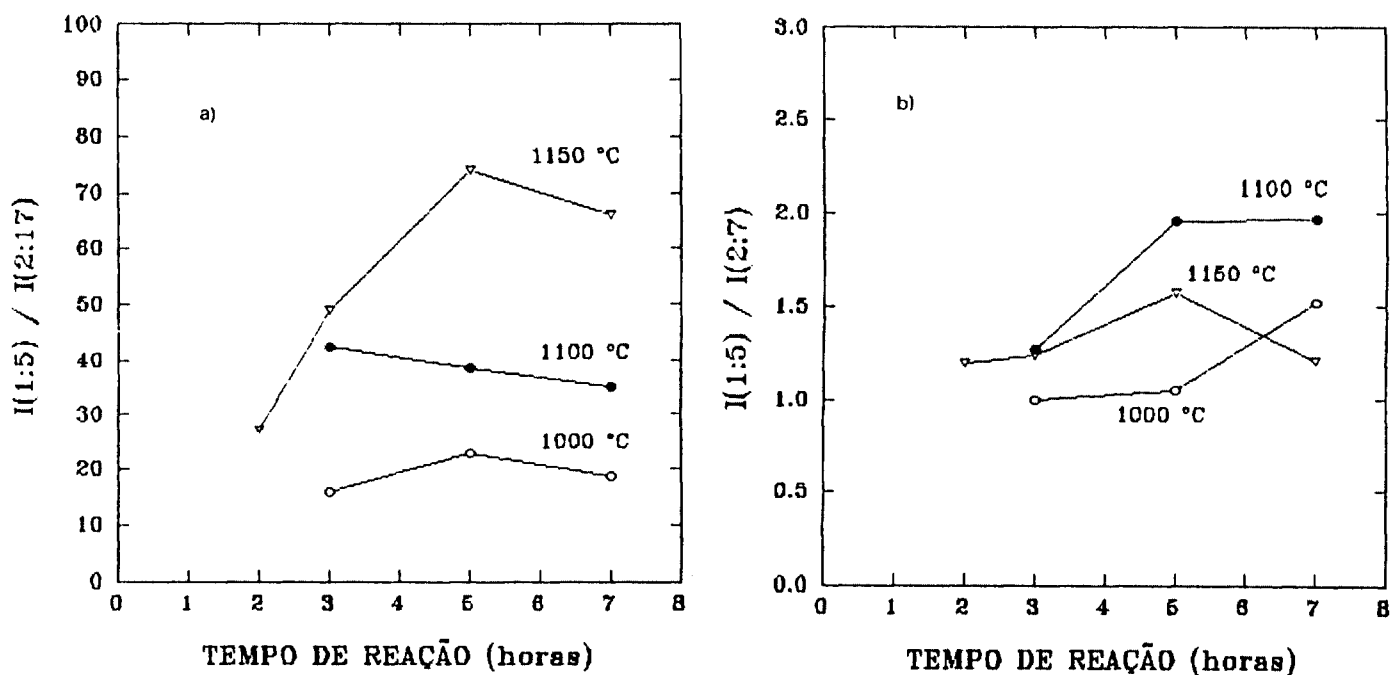


Figura IV.14. Efeito da variação da temperatura (1000, 1100 e 1150 °C) e o tempo de reação de R-D (de 02 a 07 horas), nas fases presentes da liga  $\text{SmCo}_5$ . (a) Relação entre (1:5) / (2:17) e (b) (1:5) / (2:7).

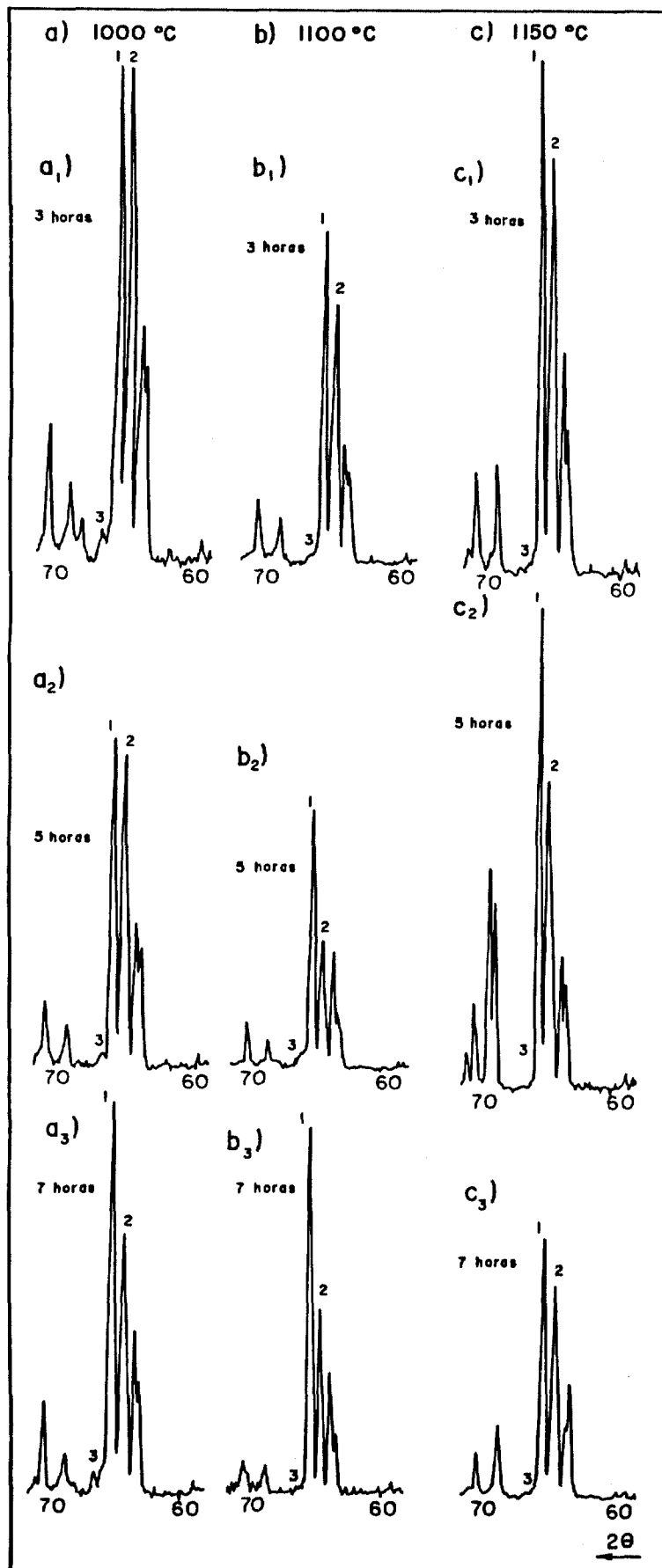
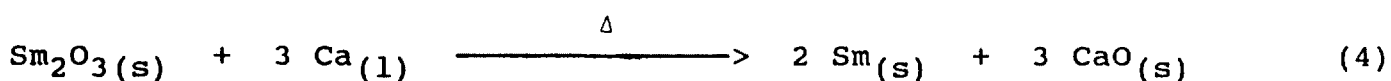


Figura IV.15. Difratomogramas de raios-X dos pós das ligas SmCo<sub>5</sub> obtidos por R-D, com a variação da temperatura e tempo de reação.

#### IV.2.6- Estudo da Reação R-D em 02 Patamares Isotérmicos.

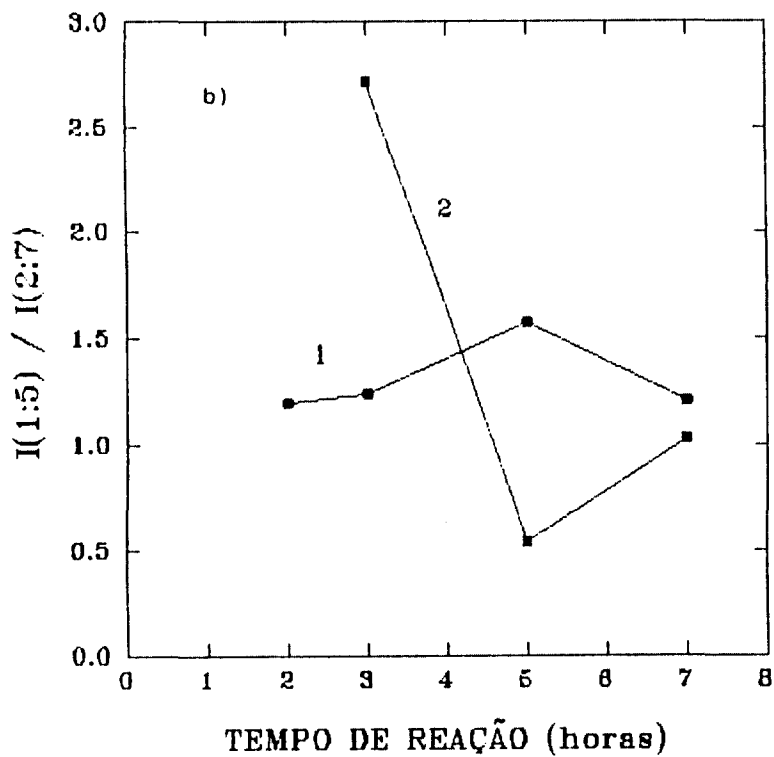
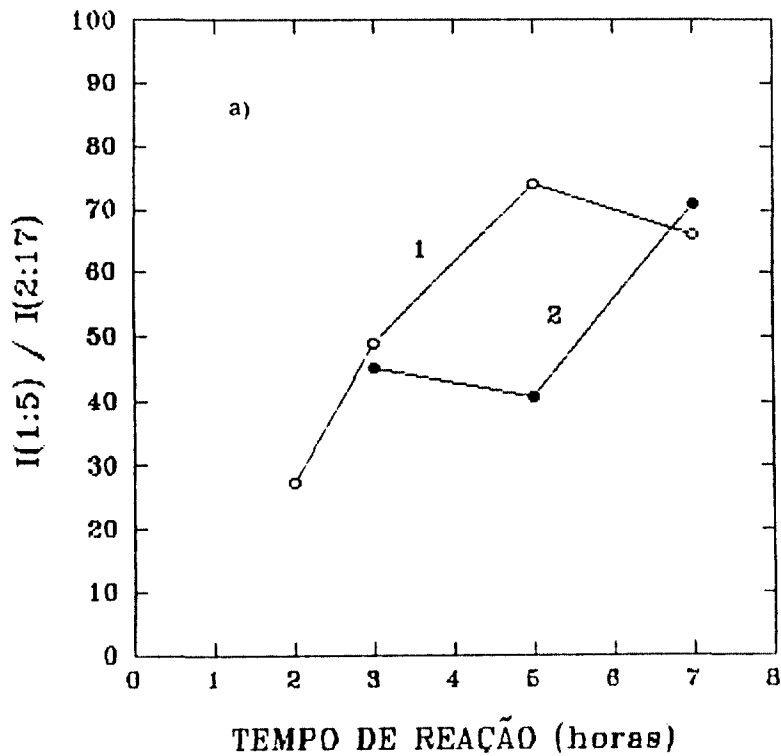
Na literatura[47] tem sido observado que o óxido de samário pode ser reduzido pelo cálcio metálico em temperaturas inferiores às usualmente utilizadas. Mas a reação de redução é mais efetiva com o cálcio metálico na forma líquida, ou seja, numa temperatura maior ou igual a 850 °C. A reação de redução é dada então:



Igualmente, a difusão do samário metálico no cobalto metálico, para formação dos compostos intermetálicos, é mais efetiva com o samário no estado líquido, ou seja, a uma temperatura superior a 1050 °C. Nesse sentido, procurou-se, nessa etapa do trabalho, estudar a reação R-D nas condições:

- a) tratamento isotérmico a 850 °C por 02 horas e
- b) tratamento isotérmico a 1150 °C num tempo que variou de 03 a 07 horas.

A concentração em excesso de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e de Ca foi de 20% e 25%, respectivamente. Pode-se observar pelas Figuras IV.16 e IV.17 que no patamar a 850 °C a reação é mais efetiva para a redução do óxido de samário, quando comparada ao tratamento sem o patamar. No tratamento a 1150 °C, por 05 horas, após patamar a 850 °C, forma-se predominantemente a liga  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . E também, nestes experimentos a concentração da fase (2:17) foi mantida em níveis bem baixos.



Figuras IV.16. Efeito dos 02 patamares isotérmicos na reação de R-D. O primeiro à temperatura de 850 °C e tempo de 02 horas seguido da temperatura de 1150 °C de 03 a 07 horas (curva 2). Os resultados foram comparados com os obtidos com 01 patamar a 1150 °C (curva 1). (a) Relação entre as fases (1:5) e (2:17) e (b) (1:5) e (2:7).

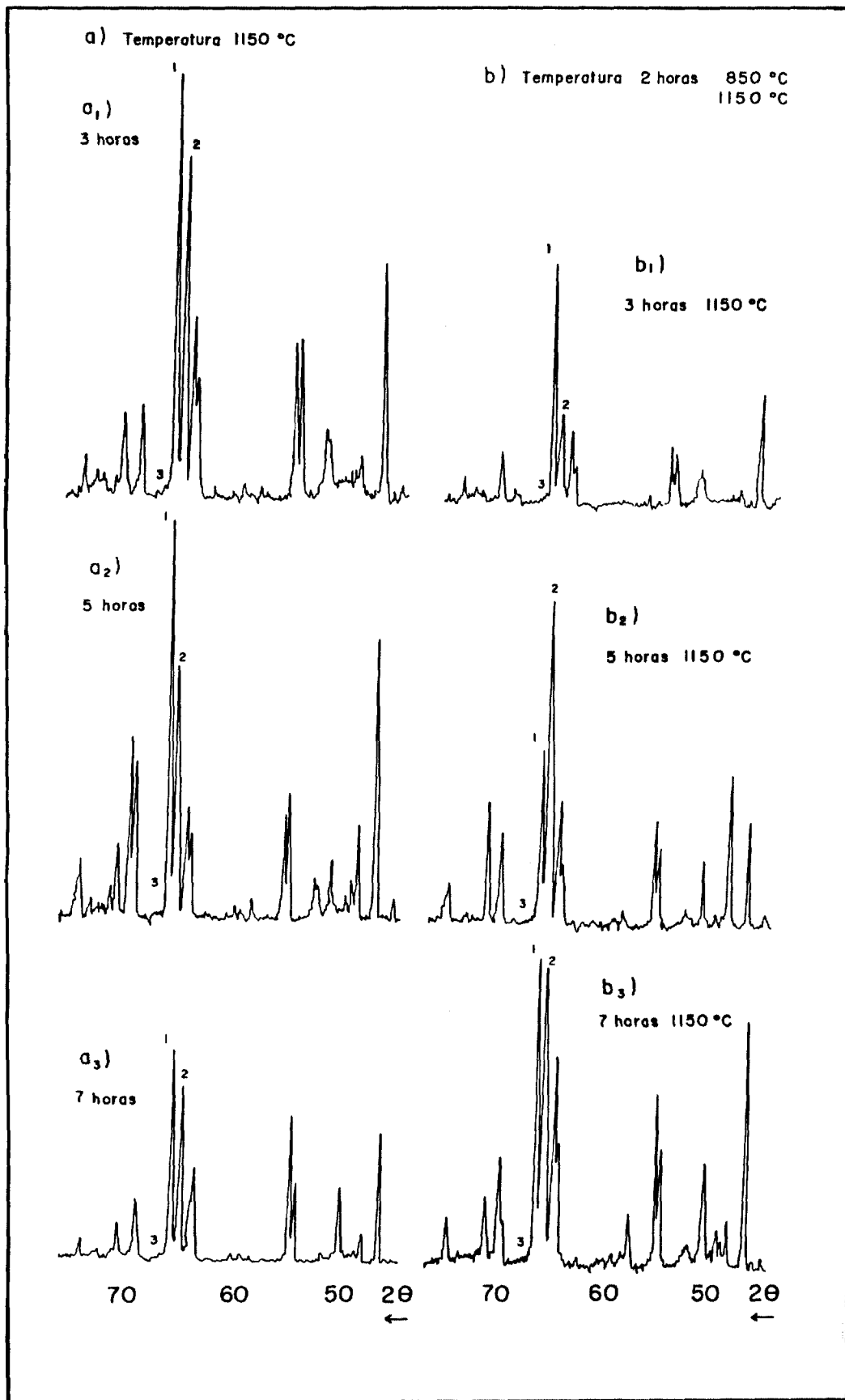


Figura IV.17. Difrátogramas de raios-X de pós da liga  $\text{SmCo}_5$  obtidos por R-D, com tratamentos isotérmicos de 01 e 02 patamares.

### IV.3- SINTERIZAÇÃO.

Para avaliar o potencial das ligas preparadas na etapa anterior, amostras compactadas foram sinterizadas a 1125 °C durante 30 minutos, seguidas de um resfriamento controlado (1,6 °C/minuto) até 925 °C, permanecendo nesta temperatura de 03 a 06 horas, e de um resfriamento rápido até à temperatura ambiente.

Os ensaios de sinterização foram divididos em 02 etapas: na primeira, utilizou-se pós (importados), das ligas  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , fornecidos pela firma Alfa (preparados por fusão) e na segunda, usou-se pós obtidos neste trabalho com adição de 30% em peso da liga  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  importada.

#### IV.3.1- Sinterização de Ímãs $\text{SmCo}_5$ com Pós Importados.

Foram preparados 02 conjuntos de amostras. Na Tabela IV.7 são apresentadas as condições de moagem e sinterização dessas amostras. Na Tabela IV.8 são apresentadas os resultados, após sinterização, de densidade (geométrica) sobre a densidade teórica, remanência ( $B_r$ ), coercividade ( $H_c$ ), do produto de energia  $(BH)_{\text{máx}}$  e dos teores de oxigênio e cálcio.

Na amostra com 100% de  $\text{SmCo}_5$ , a densificação foi baixa, 77,8% da teórica, prejudicando a caracterização magnética. A amostra composta de 70% de  $\text{SmCo}_5$  e 30% de  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  foi submetida, após sinterização, a um tratamento térmico por 03 e 06 horas. A amostra tratada por 03 horas(2) apresentou uma densidade maior do que aquela após 06 horas(3). Contudo, a coercividade da amostra (03) foi

significativamente superior à amostra (02), para um grau de contaminação semelhante em oxigênio e cálcio.

Tabela IV.7. Tempo de moagem, diâmetro médio, e condições de sinterização e tratamento térmico para os ímãs produzidos com as ligas importadas.

	LIGA (fusão)		Tempo de moagem (minutos)	φ Médio (μm)	Sinterização (°C/minuto)	Tratamento Térmico (°C/horas)
	SmCo <sub>5</sub> (%)	Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> (%)				
(1)	100	-	300	6.2	1125/30	925/6
(2)	70	30	330	6.0	1125/30	925/3
(3)	70	30	330	6.0	1125/30	925/6

Tabela IV.8. Resultados obtidos após sinterização, da densidade relativa, de suas propriedades magnéticas e do teor de oxigênio e de cálcio para os ímãs produzidos com as ligas importadas.

Ímã SmCo <sub>5</sub>	<u>dens. exp.</u> dens. teor. (%)	Br (KG)	Hc (KOe)	(BH)máx (MGOe)	O <sub>2</sub> (ppm)	Ca (%)
(1)	77.8	—	—	—	4382±1082	0.040
(2)	92.5	8.35	3.77	13.0	4034±160	0.025
(3)	89.8	7.84	6.47	13.5	4046±175	0.025

(1) Ímã com 100% liga SmCo<sub>5</sub>; (2) e (3) com 70% SmCo<sub>5</sub> e 30% Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>.

A Figura IV.18 apresenta os resultados de difração de raios-X. A amostra (1) com 100% de SmCo<sub>5</sub>, apresenta maior concentração da fase Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Embora tenha sido utilizado 30% Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> na amostra (2) e (3), observou-se, após sinterização, um pico da fase Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> pouco intenso, o que representa uma baixa concentração dessa fase.

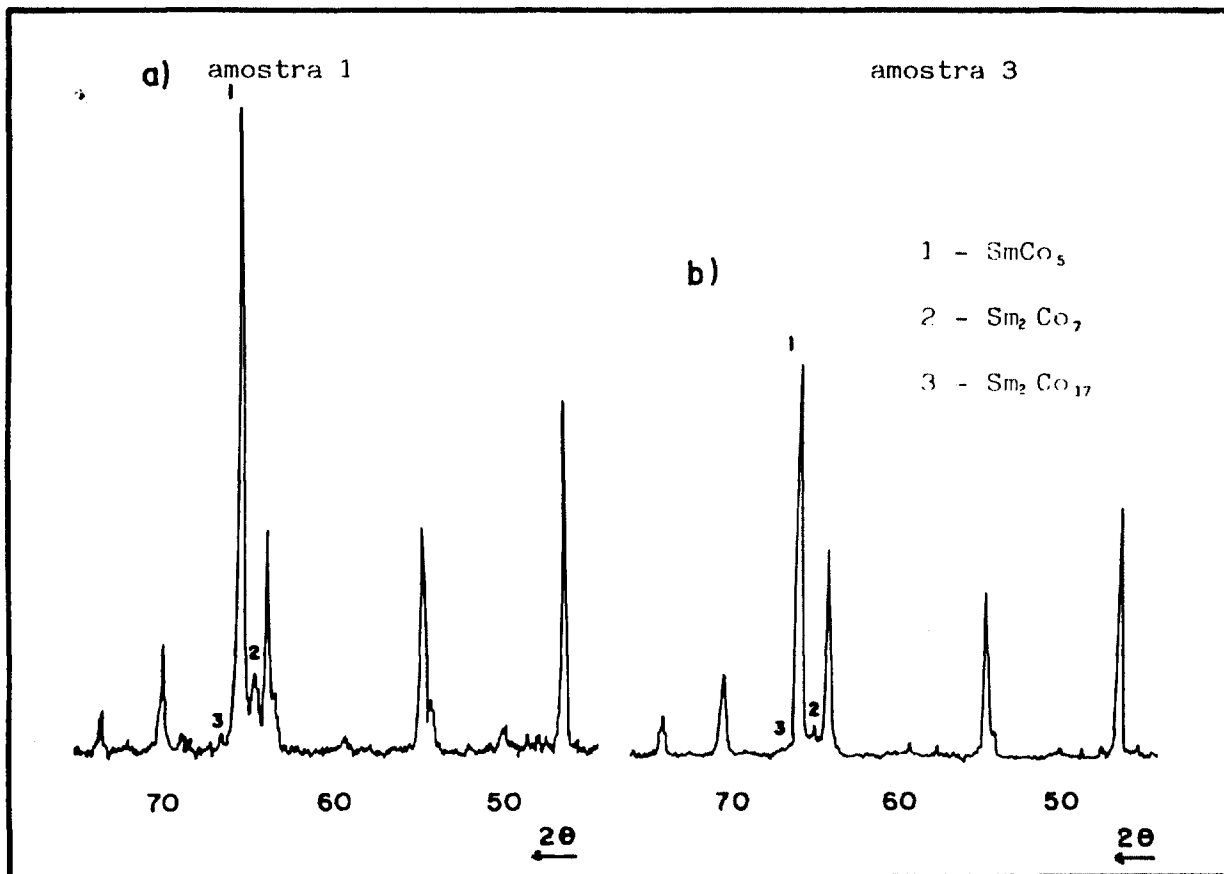


Figura IV.18. Difractogramas de raios-X dos ímãs produzidos com as ligas importadas. (a) 100%  $\text{SmCo}_5$  e (b) 70%  $\text{SmCo}_5$  e 30%  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , com tempo de tratamento térmico de 06 horas.

#### IV.3.2- Sinterização de Ímãs $\text{SmCo}_5$ Pós Preparados Neste Trabalho.

Com os resultados obtidos no ítem anterior selecionou-se as composições e condições de sinterização dos pós preparados neste trabalho (via redução-difusão), que são apresentados na Tabela IV.9.

Na Tabela IV.10 apresenta-se os resultados, após sinterização (1125 °C/30 minutos) e tratamento térmico (925 °C/06 horas), das amostras mencionadas na Tabela IV.9.

A densificação das amostras, após sinterização, atingiu valores entre 83 e 96%, em relação à densidade teórica, para um grau de contaminação de oxigênio que variou entre aproximadamente 3000 e 6000 ppm. É interessante notar que os maiores valores de densidade foram atingidos para as amostras (10 e 11) submetidas à reação R-D com 02 patamares de temperatura.

Nestas condições (amostra 10), foram obtidos os seguintes valores das propriedades magnéticas:

$$B_r = 6,79 \text{ kG}$$

$$H_c = 5,85 \text{ kOe}$$

$$(BH)_{\text{máx}} = 10,50 \text{ MGOe}$$

Tabela IV.9. Resultados do tempo de moagem, diâmetro médio das partículas a partir dos pós obtidos por redução-difusão calciotérmica.

Amostra	Condição de R-D (°C) / (h)	Composição (%)		Tempo de Moagem (minutos)	φ Médio (μm)
		R-D	Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>		
4	1000 / 3	70	30	180	5.4
5	1100 / 3	70	30	180	6.1
6	1150 / 3	70	30	180	6.2
7	1000 / 5	70	30	210	6.4
8	1100 / 5	70	30	240	4.5
9	1150 / 5	70	30	210	7.2
10	850 / 2 1150 / 3	70	30	210	6.8
11	850 / 2 <sup>d</sup> 1150 / 5	70	30	240	6.0

Tabela IV.10. Resultados da densidade relativa e teor de oxigênio e de cálcio relativos aos ímãs produzidos com pós obtidos por R-D.

Amostra	Dens. Exp. Dens. Teór. (%)	O <sub>2</sub> (ppm)	Ca (%)
4	92.5	4068±60	0.25
5	95.3	4013±161	0.25
6	82.6	4794±724	0.09
7	92.0	3394±146	0.30
8	92.2	6023±268	0.20
9	86.7	2799±119	0.04
10	95.0	3330±13	0.10
11	95.4	4166±294	0.05

Isto significa que, mesmo não tendo sido otimizada as etapas de preparação de ímãs, foi possível atingir propriedades magnéticas (produto de energia), a partir de pós preparados por redução-difusão, com valores da ordem de 80% daqueles obtidos com pós importados. As curvas de desmagnetização (BxH), obtidas no segundo quadrante para as amostras 02, 03 e 10, estão apresentadas na Figura IV.19.

A diferença de comportamento entre as curvas 02 e 03 (amostras produzidas com a liga importada) evidencia a influência do tratamento térmico, no qual, um aumento no tempo de 03 para 06 horas, propiciou uma melhoria considerável na coercividade da amostra 03 (aproximadamente de 70 %). Além disto, a curva referente à amostra 02 apresenta um comportamento anômalo, com mudança na inclinação. A

curva 10, referente a uma amostra preparada a partir da liga produzida neste trabalho, apresentou, para as mesmas condições, comportamento idêntico ao da amostra 03, embora com valores ligeiramente inferiores das propriedades magnéticas.

Na Figura IV.20 apresenta-se os resultados da análise de difração de raios-X a partir das amostras sinterizadas que foram produzidas com pós obtidos por R-D. Pode-se observar que a fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  está presente em várias amostras, sendo que a menor concentração dessa fase foi detectada nas amostras resultantes da redução-difusão com 02 patamares, o que reforça a importância desse tratamento.

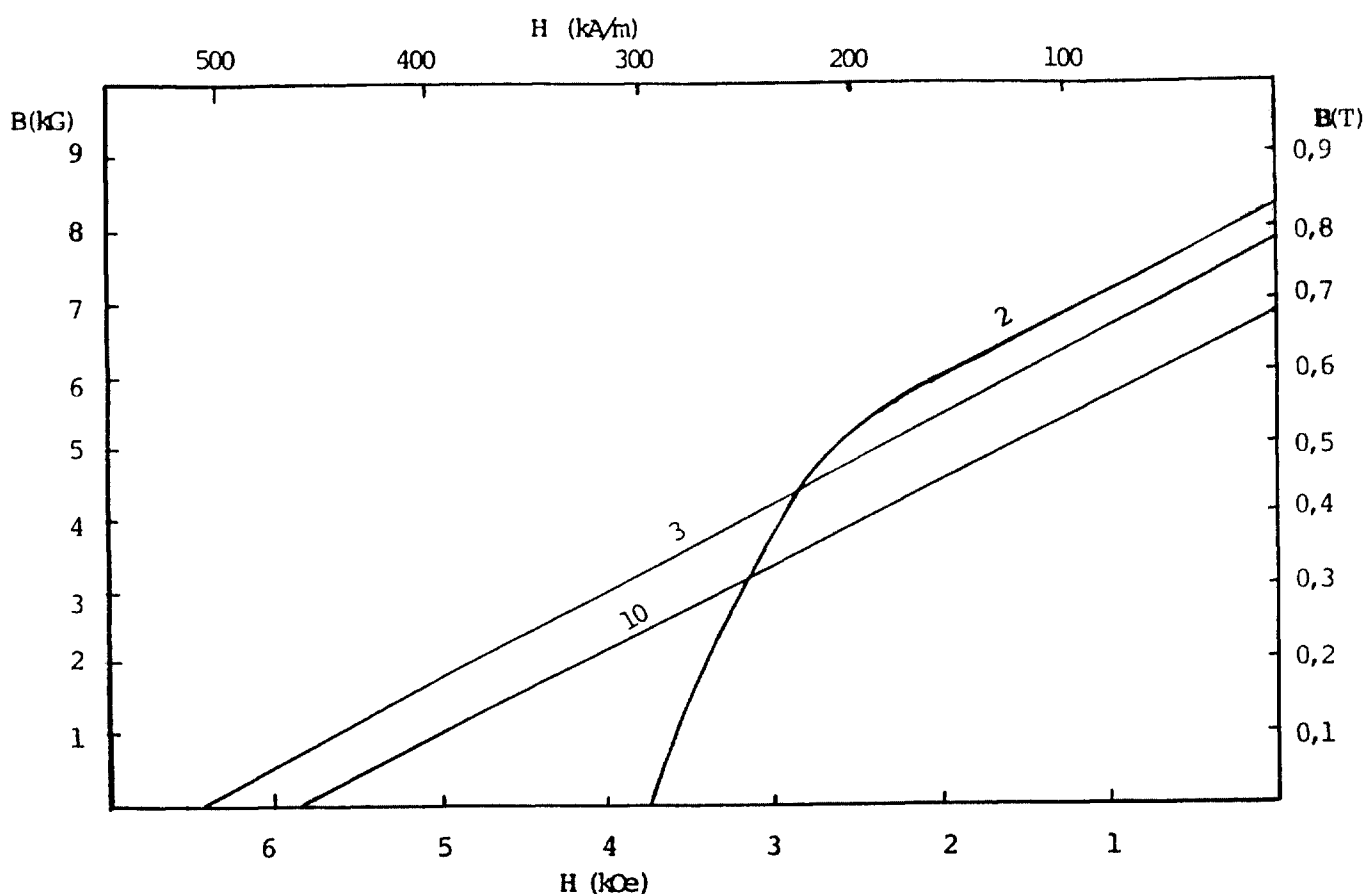


Figura IV.19. Curvas de desmagnetização das amostras 02 e 03, produzidas a partir da liga importada, e 10, com a liga obtida por redução-difusão.

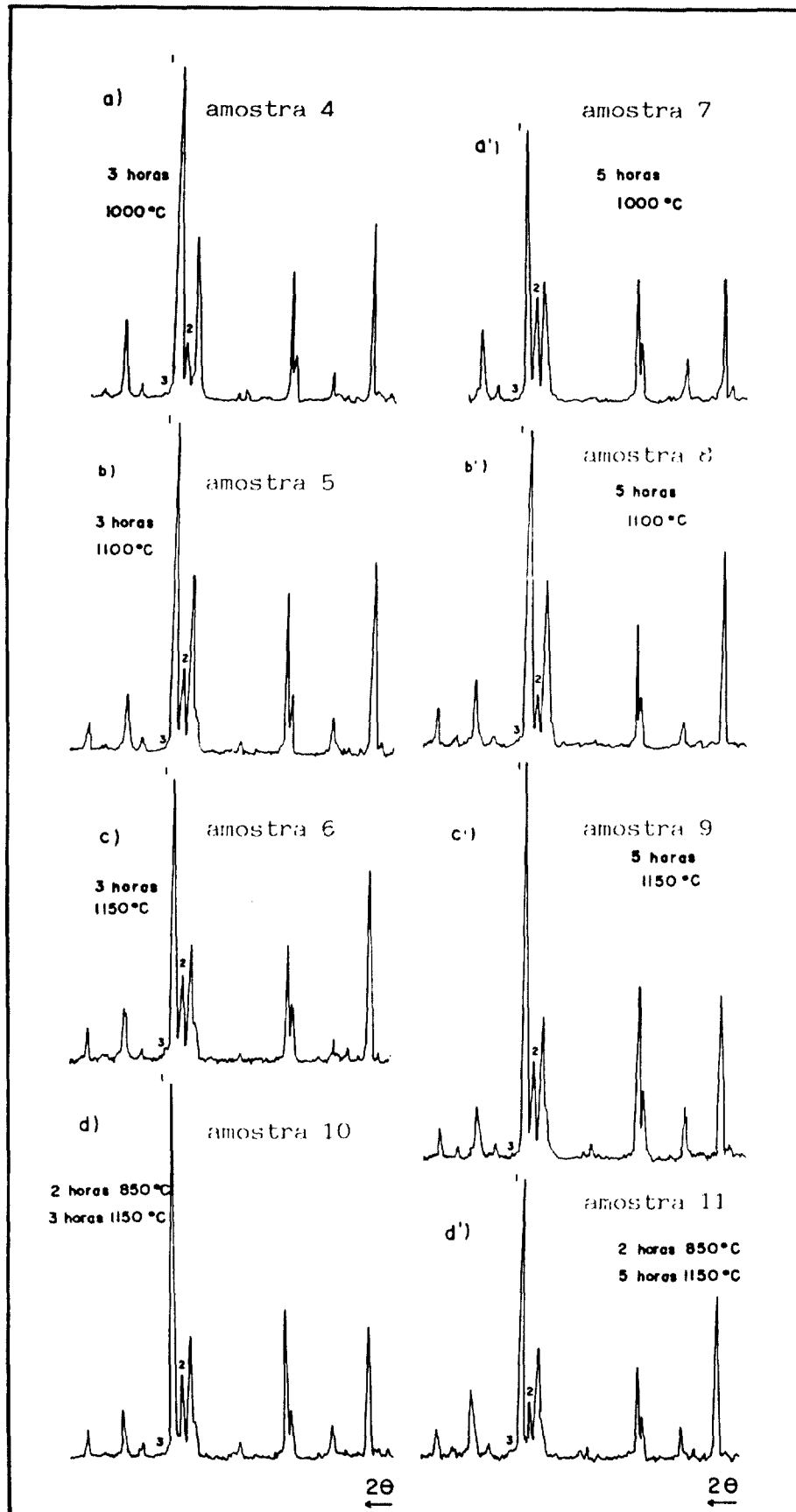


Figura IV.20. Difratoigramas de raios-X dos ímãs de  $\text{SmCo}_5$  produzidos com as ligas produzidas por R-D.

## V- CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e analisados conclui-se que:

- 1- As ligas Samário-Cobalto podem ser obtidas pelo processo de Redução-Difusão Calcio-térmica, proporcionando boas vantagens econômicas.
2. O produto obtido pelo processo R-D apresenta-se na forma particulada, facilitando a etapa de moagem.
3. As melhores condições obtidas para preparação da liga  $\text{SmCo}_5$  foram: 20% em excesso de óxido de samário; 25% em excesso de cálcio e com 02 tratamentos isotérmicos.
- 4- Os pós obtidos apresentaram baixos teores de cálcio e oxigênio após sinterização, proporcionando boas densidades.
- 5- Os ímãs  $\text{SmCo}_5$  produzidos apresentaram boas propriedades magnéticas.

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIVINGSTON, J.D. The history of permanent-magnet materials. *JOM, J. Miner. Met. Mater. Soc.*, 42(2): 30-4, 1990.
- [2] OVERSHOTT, K.J. Magnetism: it is permanent. *IEE Proceed. A*, 138(1): 22-30, 1991.
- [3] NARASIMHAN, K.S.V.L. Advanced hard magnetic materials. In: METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION. *P/M in Aerospace and Defense Technologies: conference on... held in Seattle, 2,3 November, 1989*. Princeton, New Jersey, 1990. v.1, p.179-85.
- [4] STRNAT, K.J. Modern permanent magnets for applications in electro-technology (invited). *Proc. IEEE*, 78(6): 923-46, 1990.
- [5] DAS, D.K. Twenty million energy product Samarium-Cobalt magnet. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-5(3): 214-16, 1969.
- [6] STRNAT, K.J. & RAY, A.E. Permanent magnets based on  $R_2(\text{Co,Fe})_{17}$  phases: Their potential and present state of development. *Goldschmidt informiet*, 35: 47-53, 1975.
- [7] RAY, A.E. The development of high energy product permanent magnets from 2:17 RE-TM alloys. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20(5): 1614-18, 1984.

- [8] SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6): 2083-2087, 1984.
- [9] CROAT, J.J.; HERBST, J.F.; LEE, R.W.; PINKERTON, F.E. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6): 2078-82, 1984.
- [10] ADLER, E.; REPEL, G.W.; RODEWALD, W.; WARLIMONT, H. Matching P/M and the physics of magnetic materials. *Int. J. Powder Metal.*, 25(4): 319-35, 1989.
- [11] NESBITT, E.A. & WERNICK, J.H. *Rare earth permanent magnets*. New York, Academic, 1973.
- [12] CORNER, W.D. Permanent magnets. *Phys. Technol.*, 19: 158-65, 1988.
- [13] CULLITY, B.D. *Introduction to magnetic materials*. Massachusetts, Addison-Wesley, 1972.
- [14] LEMAIRE, R.; PAUTHENET, R.; SCHWEIZER, J. Magnetism of rare earth alloys. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-6(2): 153-57, 1970.
- [15] STRNAT, K.J. Les alliages cobalt-terres rares, matériaux d'avenir pour aimants permanents. *Cobalt*, 36: 133-43, 1967.

- [16] STRNAT, K.J. Rare earth-cobalt permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, 100: 38-56, 1991.
- [17] NESBITT, E.A.; WILLIAMS, H.J.; WERNICK, J.H.; SHERWOOD, R.C. Magnetic moments of intermetallic compounds of transition and rare-earth elements. *J. Appl. Phys.*, 33(5): 1674-8, 1962.
- [18] HUBBARD, W.M.; ADAMS, E.; GILFRICH, J.V. Magnetic moments of alloys of Gadolinium with some of the transition elements. *J. Appl. Phys.*, 31(5): 368S-9, 1960.
- [19] LEMAIRE, R. Propriétés magnétiques des composés intermétalliques de cobalt avec les métaux des terres rares ou l'yttrium. *Cobalt*, 33: 201-11, 1966.
- [20] HOFFER, G. & STRNAT, K. Magnetocrystalline anisotropy of  $YCo_5$  and  $Y_2Co_{17}$ . *IEEE Trans. Magn.*, MAG-2(3): 487-9, 1966.
- [21] KIRCHMAYR, H.R. Magnetic properties of rare earth-manganese compounds. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-2(3): 493-9, 1966.
- [22] STRNAT, K.; HOFFER, G.; OLSON, J.; OSTERTAG, W. A family of new cobalt-base permanent magnet materials. *J. Appl. Phys.*, 38(3): 1001-2, 1967.

- [23] BUSCHOW, K.H.J. & VELGE, W.A.J.J. Permanent magnetic materials of rare earth cobalt compounds. *Z. Angew. Phys.*, 26: 157-60, 1969.
- [24] BENZ, M.G. & MARTIN, D.L. Cobalt-Samarium permanent magnets prepared by liquid phase sintering. *Appl. Phys. Let.*, 17(4): 176-7, 1970.
- [25] STRNAT, K.J. The recent development of permanent magnet materials containing rare earth metals. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-6(2): 182-90, 1970.
- [26] NESBITT, E.A.; WILLENS, R.H.; SHERWOOD, R.C.; BUEHLER, E.; WERNICK, J.H. New permanent magnet materials. *Appl. Phys. Let* ,12(11):361-2, 1968.
- [27] SCHALLER, H.J.; CRAIG, R.S.; WALLACE, W.E. Magnetic characteristics of some binary and ternary 2-17 compounds. *J. Appl. Phys.*, 43(7): 3161-4, 1972.
- [28] RAY, A.E. & STRNAT, K.J. Easy directions of magnetization in ternary  $R_2(\text{Co,Fe})_{17}$  phases. *IEEE Trans. Magn.*: 516-8, 1972.
- [29] STRNAT, K.J. The hard-magnetic properties of rare earth-transition metal alloys. *IEEE Trans. Magn.*: 511-6, 1972.
- [30] TAWARA, Y. & STRNAT, K.J. Rare earth-cobalt permanent magnets near the 2-17 composition. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12(6): 1976.

- [31] SENNO, H. & TAWARA, Y. Permanent-magnet properties of Sm-Ce-Co-Fe-Cu alloys with compositions between 1-5 and 2-17. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12(2): 313-7, 1974.
- [32] HERGET, C. & DOMAZER, H.G. Methods for the production of rare earth-3d metal alloys with particular emphasis on the cobalt alloys. *Goldschmidt informiet*, 35: 3-33, 1975.
- [33] GIVORD, F. & LEMAIRE, R. Propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques entre le cobalt et le lutécium. *Cobalt*, 50: 16-19, 1971.
- [34] BUSCHOW, K.H.J. & VAN DER GOOT, A.S. Intermetallic compounds in the system samarium-cobalt. *J. Less-Common Met.*, 14: 323-8, 1968.
- [35] DEN BROEDER, F.J.A. & BUSCHOW, K.H.J. Coercive force and stability of  $\text{SmCo}_5$  and  $\text{GdCo}_5$ . *J. Less-Common Met.*, 29: 65-71, 1972.
- [36] BUSCHOW, K.H.J. & DEN BROEDER, F.J.A. The cobalt-rich regions of the samarium-cobalt and gadolinium-cobalt phase diagrams. *J. Less-Common Met.*, 33: 191-201, 1973.
- [37] NAASTEPAD, P.A.; DEN BROEDER, F.J.A.; KLEIN WASSINK, R.J. Technology of  $\text{SmCo}_5$  magnets. *Powder Metal. Intern.*, 5(2): 61-5, 1973.

- [38] DOMAZER, H.G. & STRNAT, K.J. New substituted Sm-Co alloys - Preparation and magnetic properties. In: STRNAT, K.J. ed. Rare earth-cobalt : proceedings of the 2nd international workshop on..., held in Dayton, June 8-11, 1976. Ohio, Univ. of Dayton, 1976. p.348-63.
- [39] JOHNSON, R.E. & FELLOWS, C.J. Aimants permanentes cobalt-terres rares contenant du praséodyme. *Cobalt*, 1: 21-4, 1974.
- [40] GHANDEHARI, M.H. & FIDLER, J. Microstructural studies of oxide doped PrCo<sub>5</sub> magnets. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-21(5): 1973-1975, 1985.
- [41] WALKIEWICZ, J.W.; MORRICE, E.; WONG, M.M. Comparison of magnetic properties of natural mischmetal and synthetic mischmetal alloyed with cobalt, copper, and magnesium. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-19(5): 2053-5, 1983.
- [42] BENZ, M.G. & MARTIN, D.L. Cobalt-mischmetal-samarium permanent magnet alloys: Process and properties. *J. Appl. Phys.*, 42(7): 2786-9, 1971.
- [43] JONES, F.G. & TOKUNAGA, M. Low Temperature coefficient cobalt-rare earth magnets. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12(6): 968-70, 1976.

- [44] RAY, A.E.; MILDRUM, H.F.; KRUPAR, J.B. Magnetic and metallurgical properties of  $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_z$  alloys near  $z= 8,5$ . *IEEE Trans. Magn.*, MAG-19(5): 2044-6, 1983.
- [45] KRISHNAN, T.S. Direct preparation of rare earth-cobalt alloy powders - A perspective. INDIA. DEPARTMENT OF ATOMIC ENERGY. Sintering and sintered products: proceedings of the..., held at Bombay, Oct. 29-31, 1979. Bombay, 1980. p.327-34.
- [46] CECH, R.E. Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hydride reduction of oxides. *J. Metals*,26: 32-5, 1974.
- [47] ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,748,193. Rare earth intermetallic compounds by a calcium hydride reduction-diffusion process. CECH, R.E. July 24, 1973.
- [48] KRISHNAN, T.S. & GUPTA, C.K. Production of  $\text{SmCo}_5$  alloy by calciothermic reduction of samarium oxide. In: BAUTISTA, R.G. & WONG, M.M. eds. *Rare earth conference: Extraction, preparation and applications meeting, held in Las Vegas, 27 feb. - 2 mar., 1989.* Metallurgical Society, 1989. p.389-401.

- [49] CHENGZHOU, Y.; QIMING, Y.; XIUXUAN, D.; QINGHAI, G.; BAOZHEN, D. Research and production of  $\text{SmCo}_5$  powder by calciothermic process. In: XIAOSHUO, P.; WENWANG, H.; CHENGZHOU, Y. eds. Rare earth-cobalt permanent magnets and their applications: proceedings of the 7th international workshop on... held in Beijing, 16-18 September, 1983. Beijing, 1983. p.439-46.
- [50] MCFARLAND, C.M. Cobalt-rare earth powders by the reduction-diffusion process. In: RARE earth research conference, held in Carefree, Arizona, 30 April, 03 May, 1973. sem local e data. v. 2, p.692-700.
- [51] JONES, F.G.; THOE, J.H.; LEHMAN, H.E.; DOWNS, R.B. Production of  $\text{RCO}_5$  and  $\text{R}_2\text{Co}_7$  powders by the R/D process. In: RARE earth research conference, Vail, July 22, 1976. sem local e data. v. 2, p. 1054-62.
- [52] ORMEROD, J. Powder metallurgy of rare earth permanent magnets. *Int. J. Powder Metall.*, 25(3): 197-205, 1989.
- [53] STRNAT, K.J. Rare earth magnets in present production and development. *J. Magn. Magn. Mat.*, 7: 351-60, 1978.
- [54] LEBEDEV, G.A.; TARANOV, O.G.; AGEEV, A.V. Change in coercive force with degree of comminution of  $\text{SmCo}_5$  alloy powder. *Russian Metall.* 1: 110-14, 1989.

- [55] SAPELKINA, YU.F.; YAGLO, G.I.; PAVLYUKOV, A.A.; TUL'CHINSKII, L.N. Magnetization of powder particles of highly coercive multicomponent samarium-cobalt base alloys. *Powder Metal. Mat., Prod. Coatings*: 466-70, 1987.
- [56] ORMEROD, J. The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets. *J. Less-Common Met.*, 111: 49-69, 1985.
- [57] PALADINO, A.E.; DIONNE, N.J.; WEIHRAUCH, P.F.; WETTSTEIN, E.C. Rare earth-cobalt permanent magnet technology. *Goldschmidt informiert*, 35: 63-74, 1975.
- [58] BENZ, M.G. & MARTIN, D.L. Mechanism of sintering in Cobalt rare-earth permanent-magnet alloys. *J. Appl. Phys.*, 43(7): 3165-70, 1972.
- [59] DAS, D.K. Influence of sintering temperature on magnetic properties of samarium-cobalt magnets. *IEEE Trans. Magn.*: 432-5, 1971.
- [60] DEN BROEDER, F.J.A. & ZIJLSTRA, H. Relation between coercive force and microstructure of sintered  $\text{SmCo}_5$  permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, 47(6): 2688-95, 1976.
- [61] JONES, F.G.; DOSER, M.; NEZU, T. Hydrogen atmosphere sintering of cobalt-samarium magnets. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13(5): 1320-2, 1977.

- [62] BUSCHOW, K.H.J. On the eutectoid decomposition of CaCu<sub>5</sub>-type rare earth-cobalt phases. *J. Less-Common Met.*, 37: 91-101, 1974.
- [63] WESTENDORP, F.F. Nonaging cold-pressed SmCo<sub>5</sub> magnets. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-6(3): 472-4, 1970.
- [64] LEE, R.W. & CROAT, J.J. Heat-treatment of off-stoichiometric SmCo<sub>5</sub> magnets. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-10(3): 708-711, 1974.
- [65] TAKIISHI, H.; MARTINEZ, L.G.; PASCHOAL, J.O.A. Preparação de ligas samário-cobalto por redução calciotérmica. In: UNICAMP. Engenharia e Ciência dos Materiais: Anais do 10º Congresso Brasileiro de...realizado em Águas de Lindóia, 6-9 Dezembro, 1992, v. 1. p.445-448.