

**Eduardo Lodi Marzano**

**AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DAS  
FASES PRESENTES NO SISTEMA Sm-Co NO PROCESSO R-D**

Trabalho de Formatura Apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo

**São Paulo**

**2001**

**Eduardo Lodi Marzano**

**AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DAS  
FASES PRESENTES NO SISTEMA Sm-Co NO PROCESSO R-D**

Trabalho de Formatura Apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Marcelo Breda Mourão

**São Paulo**

**2001**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao orientador Marcelo Breda Mourão, pela orientação deste trabalho.

A Flávio Beneduce Neto, pelas discussões e diretrizes seguras que possibilitaram a execução deste texto.

Ao estagiário técnico Edgar Rodrigues dos Santos pelo exaustivo auxílio na preparação metalográfica dos corpos de prova.

Ao mestrando Ailton Nascimento da Silva pelo auxílio na utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura.

A todos do IPT que direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

## RESUMO

A crescente evolução tecnológica vem impulsionando pesquisas em busca de materiais com melhores propriedades, em todas as áreas de aplicação da engenharia. Essa necessidade levou ao aparecimento dos ímãs permanentes baseados em terras raras-metais de transição.

Os ímãs permanentes baseados em intermetálicos terras raras-metais de transição foram introduzidos em meados da década de 60, destacando-se o  $\text{SmCo}_5$ , e o  $\text{NdFeB}$ . O processo convencional de obtenção dessas ligas (fusão a vácuo dos elementos puros) apresenta uma série de dificuldades técnicas, entre elas a elevada reatividade do samário metálico, a solidificação do líquido antes de o  $\text{SmCo}_5$  ser formado, entre outras.

No início da década de 70 foram introduzidos dois processos alternativos para a rota convencional: a Redução-Difusão e a Corredução. Ambos utilizam o cálcio como redutor, evitando as dificuldades técnicas do processo convencional.

O controle microestrutural é de fundamental importância para as propriedades magnéticas da liga, sendo que as fases deletérias ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e cobalto metálico) às propriedades dos ímãs devem ser evitadas. Este trabalho visa estudar a variação da fração volumétrica das fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e cobalto metálico em função do par tempo-temperatura de redução. Os objetivos deste trabalho são de importância fundamental para o desenvolvimento do processo R-D.

## ABSTRACT

The recent technological evolution has been responsible for researches towards materials with better properties, in all the fields of engineering. This need led to the development of the rare-earth – transition metal permanent magnets.

The Rare-Earth – Transition Metal based permanent magnets were introduced in the sixties, notably the  $\text{SmCo}_5$  and  $\text{NdFeB}$ . The production of these intermetallic compounds through the conventional route (vacuum melting of pure elements and casting) was hindered by the interactions between the crucible and the Rare Earth and the solidification of the liquid phase before the  $\text{SmCo}_5$  could be formed.

In the early 70's two alternative processes were introduced: the Reduction-Diffusion and the Corredution process. They're both based in the reduction of samarium oxide by metallic calcium as the reducing agent, without the disadvantages of the conventional route.

The control over the microstructure is important to the magnetic properties. Thus the presence of metallic cobalt and  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  must be avoided. The present work aims to understand how volumetric fraction of  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  and cobalt phases varies with time-temperature pair. The objectives of this work are of fundamental importance to the development of the R-D process.

## SUMÁRIO

<b>1- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Considerações Gerais .....	1
1.2 Objetivos .....	3
<b>2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 Evolução dos Ímãs Permanentes .....	4
2.2 Aplicações e Mercado dos Ímãs de Terras-Raras .....	9
2.3 Magnetismo e Propriedades Magnéticas.....	12
2.3.1 Tipos de Magnetismo .....	12
2.3.1.1 Ferromagnetismo .....	12
2.3.1.2 Paramagnetismo .....	14
2.3.1.3 Diamagnetismo .....	15
2.3.1.4 Antiferromagnetismo .....	16
2.3.1.5 Ferrimagnetismo .....	16
2.3.2 Ciclo de Histerese e Propriedades Magnéticas .....	17
2.3.3 Anisotropia Magnetocristalina.....	21
2.4 Microestrutura e Propriedades dos Ímãs de SmCo .....	23
2.4.1 A Decomposição Eutetóide .....	24
2.4.2 As Fases $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .....	27
2.4.3 O Campo de Solubilidade do $\text{SmCo}_5$ .....	28
2.4.4 Influência da Microestrutura na Remanência .....	29
2.4.5 Influência da Microestrutura na Coercividade.....	30
2.5 A Redução-Difusão.....	33
2.5.1 A Redução.....	33
2.5.2 A Difusão .....	38
<b>3- MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
3.1 Matérias Primas .....	43
3.2 Procedimento Experimental .....	44
3.2.1 Preparação da Carga .....	49
3.2.2 Procedimento de Redução .....	52

3.2.3	Separação dos Produtos da Reação .....	53
3.2.4	Preparação para Análise .....	55
3.2.5	Análise Microestrutural .....	55
<b>4-</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Fases do Sistema Sm-Co.....</b>	<b>58</b>
<b>4.2</b>	<b>Análise Química dos Pós Obtidos .....</b>	<b>62</b>
<b>4.3</b>	<b>Análise Física dos Pós Obtidos .....</b>	<b>64</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização Microestrutural dos Pós Obtidos.....</b>	<b>67</b>
4.4.1	Ensaio Com 34% Sm.....	67
4.4.1.1	Ensaio Realizados a 1373K (1100°C) / 2 horas .....	67
4.4.1.2	Ensaio Realizados a 1423K (1150°C) / 2 horas .....	70
4.4.1.3	Ensaio Realizados a 1473K (1200°C) / 2 horas .....	73
4.4.1.4	Ensaio Realizados a 1373K (1100°C) / 5 horas .....	76
4.4.1.5	Ensaio Realizados a 1423K (1150°C) / 5 horas .....	79
4.4.1.6	Ensaio Realizados a 1473K (1200°C) / 5 horas .....	80
4.4.1.7	Ensaio Realizados a 1373K (1100°C) / 24 horas .....	82
4.4.1.8	Ensaio Realizados a 1423K (1150°C) / 24 horas .....	84
4.4.1.9	Ensaio Realizados a 1473K (1200°C) / 24 horas .....	84
4.4.2	Ensaio Com 41% Sm.....	86
4.4.2.1	Ensaio Realizados a 1373K (1100°C) / 2 horas .....	86
4.4.2.2	Ensaio Realizados a 1423K (1150°C) / 2 horas .....	88
4.4.2.3	Ensaio Realizados a 1473K (1200°C) / 2 horas .....	90
4.4.2.4	Ensaio Realizados a 1373K (1100°) / 5 horas .....	91
4.4.2.5	Ensaio Realizados a 1423K (1150°C) / 5 horas .....	92
4.4.2.6	Ensaio Realizados a 1473K (1200°C) / 5 horas .....	94
4.4.2.7	Ensaio Realizados a 1373K (1100°C) / 24 horas .....	95
4.4.2.8	Ensaio Realizados a 1423K (1150°C) / 24 horas .....	96
4.4.2.9	Ensaio Realizados a 1473K (1200°C) / 24 horas .....	98
<b>4.5</b>	<b>Análise da Fração Volumétrica das Fases Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> e Co .....</b>	<b>99</b>
4.5.1	Ensaio Com 34% Sm.....	100
4.5.2	Ensaio Com 41% Sm.....	102
<b>5-</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>105</b>

<b>6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>107</b>
--	------------



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{SmCo}$ .	9
Figura 2.3.1 – Orientação dos dipolos magnéticos atômicos. (a) Ao acaso; (b) Alinhados <sup>[17]</sup> .	14
Figura 2.3.2 – Arranjo dos domínios magnéticos. (a) Ferromagnetismo e (b) Ferrimagnetismo <sup>[18]</sup> .	17
Figura 2.3.3 – Ciclo de histerese genérico para ímãs permanentes.	18
Figura 2.3.4 – Interações spin-órbita-rede.	21
Figura 2.3.5 – Desenho esquemático da célula unitária da fase $\text{SmCo}_5$ <sup>[18]</sup> .	22
Figura 2.4.1 – Diagrama Sm-Co (lado rico em Co) <sup>[24]</sup> .	25
Figura 2.4.2 – $H_c$ , $H_{ci}$ e $BH_{max}$ em função da composição química.	32
Figura 2.5.1 – Curvas de energia livre padrão de formação dos óxidos de samário, cálcio, magnésio, alumínio, silício e monóxido de carbono <sup>[13]</sup> .	34
Figura 2.5.2 – Rendimento de redução do óxido de samário em função do $\text{CaH}_2$ <sup>[1]</sup> .	37
Figura 2.5.3 – Desenho esquemático do início da etapa de incorporação de samário ao cobalto <sup>[13]</sup> .	40
Figura 3.1.1 – Distribuição granulométrica do pó de cobalto utilizado.	43
Figura 3.2.1 – Esquema do aparato experimental.	47
Figura 3.2.2 – Fotografia do forno resistivo de atmosfera controlada – FR- 01.	48
Figura 3.2.3 – Fotografia do forno resistivo de atmosfera controlada – FR- 02 <sup>7</sup> .	49
Figura 3.2.4- Esquema do cadinho preenchido com as camadas de cálcio e a mistura de óxido de samário e cobalto.	50
Figura 3.2.5 – Desenho esquemático do cadinho utilizado nos ensaios de redução.	51
Figura 3.2.6 – Fotografia do pó de $\text{SmCo}$ após a realização do procedimento de redução-difusão <sup>7</sup> .	53
Figura 3.2.7 – Fotografia da crepitação aquosa do pó de $\text{SmCo}$ obtido nos ensaios <sup>7</sup> .	54

Figura 4.1.1 – Fotografia da amostra TF-01, tirada através do MEV. Pode-se ver claramente as diferentes fases formadas. Na partícula à esquerda, a região central, mais escura é Co não reagido; A região adjacente é a fase 2:17 e na região mais externa a fase 1:5. Na partícula à direita, apenas 2:17 rodeada por 1:5. Esses resultados foram obtidos através de AED. ....	59
Figura 4.1.2 – Fotografia do TF-01 tirada através do MEV. Essa região diferente da região mostrada na Figura 4.1.1, mostra outra fase, de acordo com a análise feita por AED.....	60
Figura 4.4.1 – Micrografia do material obtido no ensaio TF-01 (34% Sm / 1100°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	68
Figura 4.4.2 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-02 (34% Sm / 1100°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	69
Figura 4.4.3 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-03 (34% Sm / 1150°C/ 2h). Observar a presença de duas fases: amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom (ou alaranjado): $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	71
Figura 4.4.4 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-04 (34% Sm / 1150°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (1130x).....	72
Figura 4.4.5 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-05 (34% Sm / 1200°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (1130x).....	73
Figura 4.4.6 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-06 (34% Sm / 1200°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	74

Figura 4.4.7 – Micrografia do material obtido no ensaio TF-06, mostrando o detalhe da partícula. Ataque de nital a 2%. (1375x).....	75
Figura 4.4.8 – Micrografia do material obtido no ensaio TF-07 (34% Sm / 1100°C/ 5h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	77
Figura 4.4.9 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-08 (34% Sm / 1100°C/ 5h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	78
Figura 4.4.10 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-09 (34% Sm / 1150°C/ 5h). Observar a presença de apenas uma fase: azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x). ....	79
Figura 4.4.11 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-10 (34% Sm / 1150°C/ 5h). Observar a presença de duas fases: branco: Co; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (336x). ....	80
Figura 4.4.12 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-11 (34% Sm / 1200°C/ 5h). Observar a presença das fases: branco: Co; amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	81
Figura 4.4.13 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-13 (34% Sm / 1100°C/ 24h). Observar a presença de duas fases: branco: amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	83
Figura 4.4.14 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-18 (34% Sm / 1200°C/ 24h). Observar apenas a presença de: azul e marrom: $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).....	85
Figura 4.4.15 – Micrografia do material obtido no ensaio TF-19 (41%Sm / 1100°C / 2h). Notar a presença de duas fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ e azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (272x).....	87
Figura 4.4.16 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-19 (41%Sm / 1100°C / 2h). Notar a presença de quatro fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ ; azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ; branco: Co e amarelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Ataque de nital a 2%. (272x).....	89

Figura 4.4.17 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-23 (41%Sm / 1200°C / 2h). Notar a presença de duas fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ e azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (535x).....	90
Figura 4.4.18 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-26 (41%Sm / 1100°C / 5h). Notar a presença das fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ ; azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ; a marelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e branco: Co. Ataque de nital a 2%. (272x).....	92
Figura 4.4.19 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-28 (41%Sm / 1150°C / h). Notar a presença de duas fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ e azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (272x). ....	93
Figura 4.4.20 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-29 (41%Sm / 1200°C / 5h). Notar a presença de duas fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ e azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (272x).....	94
Figura 4.4.21 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-32 (41%Sm / 1100°C / 24h). Notar a presença de duas fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ e azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (870x).....	96
Figura 4.4.22 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-33 (41%Sm / 1150°C / 24h). Notar a presença das fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ ; azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ; a marelo: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e branco: Co. Ataque de nital a 2%. (870x).....	97
Figura 4.4.23 - Micrografia do material obtido no ensaio TF-36 (41%Sm / 1200°C / 24h). Notar a presença de três fases: marrom: $\text{SmCo}_5$ ; azul: $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ e branco: Co. Ataque de nital a 2%. (272x).....	98
Figura 4.5.1 – Fração volumétrica das fases $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e Co em função do tempo. As temperaturas utilizadas são mantidas constantes. ....	101
Figura 4.5.2 - Fração volumétrica das fases $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e Co em função do tempo. As temperaturas utilizadas são mantidas constantes. ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1 - Propriedades de alguns ímãs permanentes <sup>□</sup> .....	7
Tabela 2.2.1 - Mercado mundial de terras-raras, por região, em 1999 <sup>□</sup> .....	10
Tabela 2.2.2 - Estrutura percentual de consumo de terras-raras nos EUA, Japão e China <sup>[15]</sup> .....	10
Tabela 2.2.3 - Principais aplicações dos ímãs permanentes e critérios adotados para a sua seleção <sup>[12]</sup> .....	12
Tabela 2.3.1 – Temperatura Curie de diversas substâncias ferromagnéticas <sup>[17]</sup> .....	15
Tabela 2.4.1 – Variação dos parâmetros de rede antes de depois da decomposição eutetóide <sup>[29]</sup> .....	26
Tabela 3.1.1 – Composição química do pó de cobalto utilizado (% em peso) .....	44
Tabela 3.1.2 – Composição química do óxido de samário utilizado (% em peso) <sup>□</sup> .....	44
Tabela 3.2.1 – Condições dos ensaios de redução e a identificação adotada .....	45
Tabela 3.2.2 – Composição química do argônio utilizado (ppm) .....	46
Tabela 3.2.3 – Ataques utilizados para ligas de SmCo <sup>[23]</sup> .....	56
Tabela 4.1.1 – Composições das fases na região rica em Co do sistema SmCo <sup>[14]</sup> .....	58
Tabela 4.1.2 – Identificação das regiões com diferentes aparências, mostradas nas figuras 4.1.1 e 4.1.2 .....	60
Tabela 4.1.3 – Comparação das composições químicas típicas das fases presentes no sistema SmCo da literatura existente (metade esquerda da tabela) com os resultados obtidos através de AED (metade direita da tabela) .....	61
Tabela 4.2.1 – Composição química dos materiais obtidos nos ensaios realizados. Pode-se ver também, as condições em que cada ensaio foi realizado, seguindo a nomenclatura adotada na Tabela 3.2.1 .....	63

Tabela 4.3.1 – Resultados das medidas de propriedades magnéticas, medidas de frações volumétricas e condições de realização de cada ensaio. ....	65
Tabela 4.3.2 – Propriedades dos compostos do sistema Sm-Co <sup>[23]</sup> .....	66

## LISTA DE SÍMBOLOS

- T: Temperatura (K)
- t: Tempo (h)
- D: Coeficiente de Difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- J: Fluxo atômico ( $\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$ )
- TR: Átomo de terra-rara
- MT: Átomo de metal de transição
- 1:2: Estequiometria TR-MT<sub>2</sub>
- 1:3: Estequiometria TR-MT<sub>3</sub>
- 1:5: Estequiometria TR-MT<sub>5</sub>
- 2:7: Estequiometria TR<sub>2</sub>-MT<sub>7</sub>
- 2:17: Estequiometria TR<sub>2</sub>-MT<sub>17</sub>
- 5:19: Estequiometria TR<sub>5</sub>-MT<sub>19</sub>
- H: Campo magnético (Oe)
- $4\pi M$ : Magnetização (G)
- B: Indução (G)
- Br: Indução Remanente (G)
- $4\pi M_r$ : Magnetização Remanente (G)
- BHmax: Produto energético máximo (GOe)
- H<sub>ci</sub>: Coercividade intrínseca (Oe)
- H<sub>c</sub>: Coercividade indutiva (Oe)
- H<sub>k</sub>: Campo magnético H que leva a magnetização a 90% da remanência (Oe)
- T<sub>c</sub>: Temperatura de Curie (°C)

$4\pi M_s$ : Magnetização de saturação (G)

$H_A$ : Campo de anisotropia magnetocristalina (Oe)

$K_1$ : Constante de anisotropia de primeira ordem (ergs/cm<sup>3</sup>)

$E_A$ : Energia de anisotropia

$H_d$ : Campo desmagnetizante (Oe)

$a$ : Parâmetro de rede (angstrons)

$c$ : Parâmetro de rede (angstrons)

%at: Porcentagem atômica

ppm: Partes por milhão



## **1- INTRODUÇÃO**

### **1.1 Considerações Gerais**

Os ímãs permanentes estão cada vez mais obtendo a atenção da engenharia moderna. As aplicações dos ímãs permanentes estão presentes em praticamente todos os campos da engenharia desde motores de ignição de automóveis até motores de elevado desempenho e dimensões reduzidas.

Nas últimas décadas, as pesquisas na área de ímãs permanentes têm sido direcionadas para os sistemas intermetálicos de terras-raras com metais de transição. Estas ligas vem sendo utilizadas em um número crescente de aplicações, principalmente no que diz respeito à tecnologia de ponta. Esse recente desenvolvimento dos ímãs de terras-raras é decorrente de seus elevados momentos magnéticos e elevada coercividade, ou seja, resistência à desmagnetização. Essas novas ligas apresentam ainda uma elevada anisotropia magnetocristalina, que é favorecida pelo forte acoplamento spin-órbita, uma das características necessárias para um ímã permanente. A sua elevada coercividade, que depende da anisotropia magnetocristalina, permite sua aplicação em ambientes altamente desmagnetizantes. Uma outra característica que favorece o uso dos ímãs de terras-raras é o seu elevado produto energético, o que possibilita a redução de suas dimensões sem perda de performance.

Os ímãs à base de terras-raras são produzidos através da metalurgia do pó, processo escolhido devido às dificuldades técnicas e econômicas da fusão em forno de indução sob atmosfera inerte. O pó da liga produzida por esta técnica pode ser moído, de forma a serem obtidas partículas monocristalinas

com dimensões dos próprios domínios magnéticos. Isso permite que as partículas do material sejam orientadas através de um campo magnético, resultando numa máxima magnetização. A desmagnetização ocorre apenas através da rotação dos domínios, favorecendo a elevada coercividade. Os ímãs assim obtidos podem ser sinterizados ou mesmo aglomerados com a finalidade de se obter resistência mecânica.

Diversas ligas de terras-raras com metais de transição foram desenvolvidas, sendo que as ligas à base de  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{NdFeB}$  apresentam maior aplicação em escala comercial. O  $\text{NdFeB}$  é, atualmente, responsável pela maior parcela do mercado de ímãs de terras-raras.

As ligas à base de  $\text{SmCo}$  são atualmente obtidas através do processo de Redução-Difusão proposto por CECH<sup>[1]</sup>. Este processo permite a redução calciotérmica do óxido de samário e a incorporação simultânea do samário metálico ao cobalto. As ligas assim obtidas podem ser consideradas adequadas à elaboração de ímãs se o teor de oxigênio e de cálcio forem inferiores a 2000 ppm. Algumas das desvantagens desse processo em relação ao processo de fusão são os elevados teores de oxigênio e a presença de núcleos de cobalto não reagido no interior das partículas obtidas. A presença das fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{Co}$  metálico apresentam propriedades deletérias para as características magnéticas da liga obtida, devendo portanto ser evitadas.

Poucos estudos foram feitos em relação ao entendimento da evolução dos volumes das fases indesejáveis ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{Co}$  metálico) durante a reação. A compreensão dos fenômenos relacionados ao processo é de fundamental importância para o desenvolvimento do processo R-D.

## 1.2 Objetivos

Estudar a evolução do volume das fases ( $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e Co) presentes nas ligas SmCo principal (~34%Sm) e aditiva (~41%Sm), obtidas por Redução-Difusão, e, também, determinar a melhor relação entre tempo e temperatura para a produção de pós da liga SmCo através do processo R-D.

A forma com que as fases presentes na liga SmCo evoluem, depende do tempo e temperatura de reação. A evolução dessas fases é de importância fundamental para o desenvolvimento do processo R-D, possibilitando que as fases deletérias às propriedades magnéticas da liga ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e Co metálico) sejam evitadas.

A influência do tempo e temperatura no processo será estudada, mantendo constantes as composições químicas objetivadas, as quantidades de cálcio, as matérias primas utilizadas, os procedimentos de redução, crepitação, lavagem, lixiviação e secagem.

## **2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Evolução dos Ímãs Permanentes**

Desde o final do século XIX, vários estudos foram feitos em busca de materiais ou ligas com melhores propriedades magnéticas. Sabe-se que há mais de um século, os ímãs permanentes vem sendo utilizados em máquinas e motores elétricos, e as exigências por suas propriedades magnéticas são cada vez mais rígidas.

Os materiais magnéticos são divididos em: paramagnéticos, diamagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos<sup>[2]</sup>. Os materiais ferromagnéticos podem ser divididos em “moles” e “duros”, devido à diferença na sua magnetização remanente. Essa denominação surgiu do fato de que aços endurecidos mecanicamente apresentavam maior coercividade, e, portanto, menor desmagnetização na ausência de campo magnético externo. Este fato impulsionou os pesquisadores na direção de adicionar elementos de liga endurecedores aos aços visando um aumento na coercividade. Esta prática bem como a relação entre propriedades mecânicas e magnéticas não tinha nenhum fundamento teórico até o conceito de domínios magnéticos ser proposto por HADFIELD<sup>[3]</sup> num artigo publicado em 1907. O conceito dos domínios magnéticos enunciava que pequenas regiões do retículo cristalino dos materiais eram espontaneamente magnetizadas, mesmo na ausência de campo magnético externo. As direções dos domínios eram distribuídas no material, de forma que a magnetização total fosse nula e o material não produzisse campo magnético. A presença de um campo magnético externo

provocava a orientação dos domínios magnéticos na direção do campo aplicado.

A constante evolução tecnológica direcionou as pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais magnéticos com melhores propriedades. Essas pesquisas levaram ao desenvolvimento de diversas ligas ALNICO, compostas de ferro, níquel, cobalto e, em menor proporção alumínio e cobre, a partir de 1952, como descrito em um artigo por PARKER<sup>[4]</sup> As ligas dessa família tiveram seu desenvolvimento da seguinte forma: ligas isotrópicas, ligas tratadas termicamente de média força coerciva e, ligas de elevada coercividade. Posteriormente ao desenvolvimento dos Alnicos, foram desenvolvidos os ímãs cerâmicos, as Ferrites, que são compostas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) junto com metais como o bário e o estrôncio. As ferrites possuem propriedades magnéticas decorrentes do ferrimagnetismo, e alta coercividade devido à anisotropia magnetocristalina. As ferrites foram muito difundidas e utilizadas em diferentes aplicações graças ao seu baixo custo. A mais recente geração de ímãs permanentes surgiu com a descoberta dos compostos intermetálicos entre as terras-raras e os metais de transição por STRNAT<sup>[5]</sup> em 1966. O primeiro ímã de terras-raras foi obtido através dos intermetálicos  $\text{TRCo}_5$ , sendo TR as terras-raras, devido à sua elevada anisotropia magnetocristalina, e à sua fácil direção de magnetização, decorrente de sua estrutura cristalina hexagonal. O intermetálico com melhores propriedades magnéticas obtido foi o  $\text{SmCo}_5$ . Os ímãs aglomerados de  $\text{SmCo}_5$  surgiram em 1967. O primeiro ímã sinterizado de  $\text{SmCo}_5$  foi obtido em 1967 por DAS<sup>[6]</sup>. Os esforços no desenvolvimento dos ímãs de  $\text{SmCo}_5$  levaram à conclusão de que um tratamento térmico feito após a confecção do ímã melhorava a sua

coercividade<sup>[7]</sup>. Em 1972, foi mostrado que ímãs de composição hiperestequiométrica em samário apresentavam coercividade mais elevada<sup>[8]</sup>. Logo após o desenvolvimento desses ímãs, visando reduzir os custos elevados do samário e cobalto na época, foi desenvolvido um novo tipo de ímã, com menores teores de Sm e Co. Este novo tipo de ímã, conhecido como “2-17” apresentava a seguinte fórmula genérica:  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{MT})_{7-8}$ , podendo MT ser Zr, Ti e Hf. Este novo tipo de ímã possui melhores propriedades magnéticas que os ímãs  $\text{SmCo}_5$ . Os ímãs do tipo “2-17” são assim chamados devido à sua estrutura cristalina. Em sua célula unitária, existem dois átomos de terras-raras para cada 17 átomos de metais de transição. Em 1984, SAGAWA<sup>[9]</sup> introduziu os ímãs de NdFeB. Esses ímãs possuíam propriedades magnéticas ainda superiores aos ímãs anteriores, porém uma baixa estabilidade térmica, perdendo facilmente sua magnetização remanente com o aumento da temperatura. Os ímãs de NdFeB apresentam pouca resistência à corrosão em relação aos anteriores, necessitando de um recobrimento para evitar a oxidação da liga. Os problemas relacionados à corrosão dos ímãs de NdFeB foram solucionados através da adição de cobalto, cobre e gálio, elementos esses que promovem a passivação da fase intergranular rica em neodímio<sup>[10]</sup>. As grandes vantagens apresentadas com a introdução dos ímãs de NdFeB são o seu elevado produto energético e seu baixo custo. Finalmente, uma nova família de ímãs baseados no SmFeN de fórmula genérica  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  foi introduzida por COEY<sup>[11]</sup> em 1990. Essa nova família de ímãs apresenta o inconveniente de se decompor em Fe- $\alpha$  e SmN em temperaturas acima de 600°C, impossibilitando a produção de ímãs sinterizados. A produção de ímãs nitrogenados aglomerados não foi possível devido à sua instabilidade, motivo

este pelo qual não estão disponíveis comercialmente. Uma comparação entre as propriedades magnéticas das diferentes gerações de ímãs existentes pode ser feita através da Tabela 2.1.1, onde podemos comparar seus produtos energéticos, coercividades, magnetizações remanentes, temperaturas de Curie, entre outras.

**Tabela 2.1.1** - Propriedades de alguns ímãs permanentes<sup>[12]</sup>

Liga	Força Coerciva $H_c$ (kOe)	Magnetização Remanente $B_r$ (kG)	Produto Energético $(BH)_{\max.}$ (MGOe)	Temperatura Curie $T_c$ (°C)	Temperatura Máxima (°C)
Alnico 8	1.55	7.60	4.5	860	500
Ferrite 5	3.15	3.55	3.0	460	300
$SmCo_5$	9.00	9.20	21.0	725	300
$Sm_2Co_{17}$	8.00	11.30	30.0	800	350
NdFeB	10.60	11.60	32.0	310	200

Dentre os diversos materiais estudados, os compostos intermetálicos das terras-raras e metais de transição obtiveram as melhores características e propriedades magnéticas. Apesar de terem sido utilizadas diversas terras-raras, apenas três compostos: Sm-Co, NdFeB e o “2-17”, puderam ser considerados comercialmente favoráveis para a elaboração de ímãs<sup>[13]</sup>.

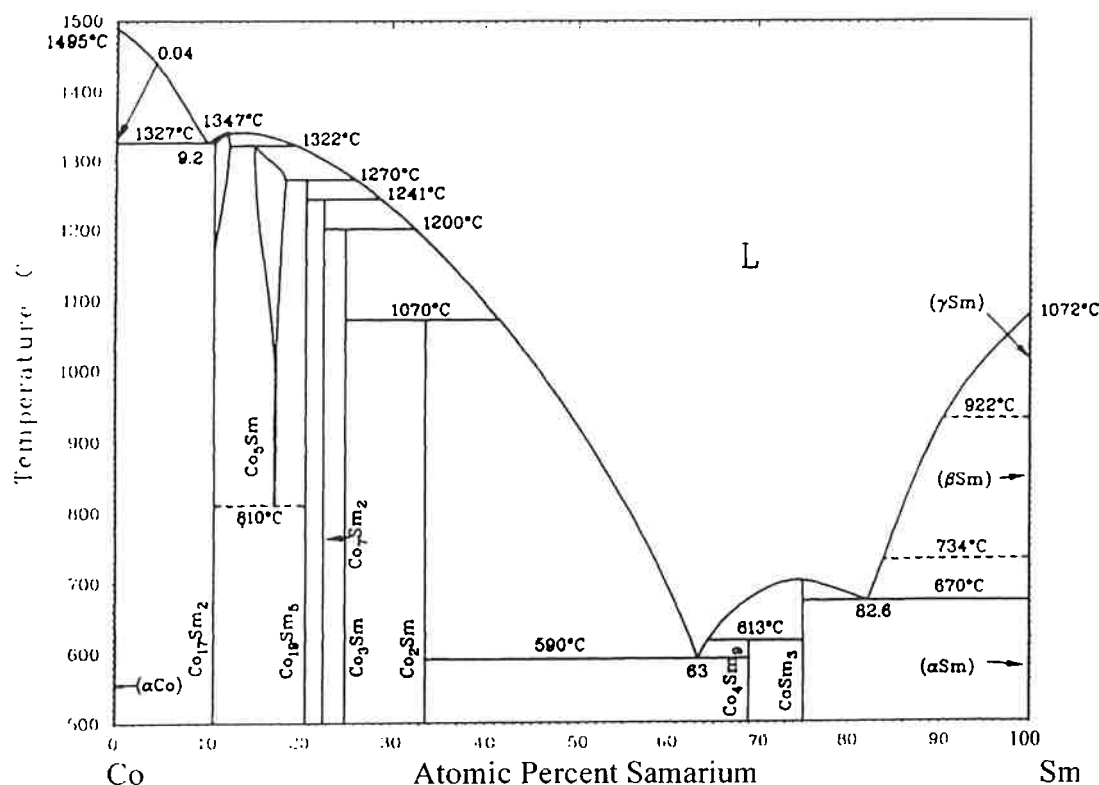
Os ímãs de terras-raras podem ser produzidos por fusão ou por metalurgia do pó. A produção das ligas de terras-raras era feita por fusão das matérias primas sob gás inerte. Este processo era muito caro e complicado. O processo apresentava limitações, principalmente devido à reatividade e à elevada pressão de vapor do samário, tornando o rendimento do processo muito baixo.

O desenvolvimento da redução calciotérmica do óxido de samário por CECH<sup>[1]</sup> em 1974, com difusão simultânea no cobalto, possibilitou a solução de

diversos problemas relativos ao processo de fusão. Estes processos, chamados de *Redução-Difusão* (R-D) e *Co-redução*, possibilitaram o aumento do consumo dos ímãs de terras-raras. Atualmente os ímãs de terras-raras são produzidos por metalurgia do pó, graças à possibilidade de se obter boas propriedades magnéticas a um custo baixo em relação ao processo de fusão. Industrialmente, utiliza-se pó de samário-cobalto pré-ligado, com duas composições distintas: Co-34,2%Sm, também chamado de principal e, Co-43,3%Sm, chamado de aditivo. São utilizadas duas ligas com composições distintas visando um possível ajuste de composição para a elaboração do ímã.

Pode-se ver as fases presentes no diagrama de fases SmCo, através da observação da Figura 2.1.1, onde estão mostradas as diversas fases formadas e as fases de interesse para a elaboração das ligas magnéticas. Nessa figura, podem ser vistas as duas composições escolhidas para a confecção dos ímãs do sistema SmCo.





**Figura 2.1.1** – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema SmCo<sup>[14]</sup>.

## 2.2 Aplicações e Mercado dos Ímãs de Terras-Raras

No início da década de 60, o consumo de terras-raras era da ordem de 2000 toneladas de minério por ano. Na década de 90, esse consumo passou a ser de 30.000 toneladas de minério por ano, tendo aumentado para 75.000 toneladas por ano em 1999. Isso representa, nessas quatro décadas, um crescimento médio anual de 9%<sup>[15]</sup>. Os ímãs de NdFeB representam um dos importantes campos das aplicações das terras-raras, apresentando um considerável aumento na última década. A produção de ímãs sinterizados de NdFeB cresceu de 1.500 para 13.500 toneladas anuais em 1999.

Esse crescimento acentuado do consumo de terras-raras nos últimos 10 anos vem sendo impulsionado por indústrias novas e, também por indústrias de alta tecnologia, tais como as indústrias eletrônicas e automotivas. Um exemplo desse crescimento acentuado é o caso do Japão, onde o consumo de terras-raras vem aumentando cerca de 21% ao ano. A Tabela 2.2.1 representa a distribuição da produção de terras-raras no mercado mundial.

**Tabela 2.2.1** - Mercado mundial de terras-raras, por região, em 1999<sup>[15]</sup>.

<b>País</b>	EUA	China	Japão	Leste Asiático	Europa	Outros	<b>Total</b>
<b>Produção %</b>	27	22	22	13	13	3	100

O consumo de terras-raras na China, Japão e outros países do Leste Asiático representa mais da metade do consumo total mundial de terras-raras. A distribuição do consumo de terras-raras em cada país varia, conforme a sua utilização, como pode ser visto na Tabela 2.2.2. Essa tabela relaciona as principais áreas de aplicação das terras-raras com a sua porcentagem do total de terras-raras consumidas pelo país, para os EUA, Japão e China.

**Tabela 2.2.2** - Estrutura percentual de consumo de terras-raras nos EUA, Japão e China<sup>[15]</sup>.

<b>País</b>	<b>Metalurgia</b>	<b>Catalisadores</b>	<b>Vidros/Cerâmicas</b>	<b>Novos Materiais</b>	<b>Outros</b>	<b>Total</b>
<i>China</i>	32	24	11	14	19	100
<i>Japão</i>	-	6	49	42	3	100
<i>EUA</i>	8	72	3	12	5	100

Os ímãs permanentes são utilizados em diversas aplicações: informática, automotiva, aeronáutica, nuclear e outras. Eles vêm substituindo

os componentes eletromagnéticos utilizados para gerar campos magnéticos. Os ímãs permanentes apresentam a vantagem de produzirem campo magnético sem o consumo de energia elétrica, diferentemente dos componentes eletromagnéticos utilizados. Os ímãs de terras-raras tornaram-se importantes devido ao seu elevado produto energético e dimensões reduzidas. O mercado de ímãs de terras-raras tem aumentado constantemente, principalmente no que diz respeito ao NdFeB, utilizado principalmente em aplicações que exigem alta densidade de fluxo magnético e elevada resistência a campos desmagnetizantes. Eles são usados em motores do tipo “Voice-Coil” em discos rígidos de computadores. Já os ímãs de SmCo, são utilizados em motores de elevado desempenho e dimensões reduzidas, motores síncronos, motores de passo, sistemas de chaveamento, sensores de alto vácuo, sistemas de controle de feixe de elétrons, veículos de levitação magnética, mancais magnéticos, satélites aeroespaciais, tomógrafos de imagem de ressonância magnética e mancais para ultracentrífugas<sup>[12][16]</sup>

Outras aplicações dos ímãs permanentes podem ser vistas através da observação da Tabela 2.2.3 onde são relacionadas as atuais aplicações desses ímãs e as possíveis substituições a serem feitas. Nessa tabela estão relacionados também, os critérios para a seleção e utilização dos ímãs em determinadas aplicações.

**Tabela 2.2.3 - Principais aplicações dos ímãs permanentes e critérios adotados para a sua seleção<sup>[12]</sup>.**

<i>Aplicação</i>	<i>Material utilizado</i>	<i>Razão para a utilização</i>	<i>Material alternativo</i>	<i>Razão para a utilização</i>
Ímãs para a aviação, civil ou militar	SmCo	Máxima energia por unidade de volume	Alnico 5 fundido	Disponibilidade ou restrição de custo
Alternadores	SmCo	Compactabilidade e confiabilidade	Ferrite, Alnico	Se houver espaço físico para um material de maior volume e menor custo
Ímãs para cortadores de grama e motores de popa	Ferrite	Energia magnética adequada a um custo menor que o Alnico	Alnico, NdFeB	Necessidade de maior produto energético
Motores de corrente contínua (pequeno porte)	Ferrite aglomerada	Fabricação em formas complexas, energia magnética adequada a um menor custo	NdFeB aglomerado, ferrite	Necessidade de maior produto energético
Motores de corrente contínua (grande porte)	SmCo	Máxima energia por unidade de volume	NdFeB	Menor custo e baixa temperatura de operação
Motores de corrente contínua de automóveis	Ferrite	Energia magnética adequada a um baixo custo	NdFeB aglomerado	Maior produto energético e menor peso
Motores de arranque de automóveis	Ferrite	Energia magnética adequada a um baixo custo	NdFeB aglomerado	Maior produto energético e menor peso
Motores "Voice coil" para winchesters	NdFeB	Alta energia	SmCo	Disponibilidade
Transdutores acústicos	Ferrite	Baixo custo	NdFeB	Maior produto energético resultando em menor peso
Acoplamentos magnéticos (pequeno gap)	Ferrite	Energia magnética adequada a um baixo custo	NdFeB aglomerado	Maior torque necessário
Acoplamentos magnéticos (grande gap)	NdFeB	Alta energia	SmCo	Elevadas temperaturas de operação
Sistemas de transporte	NdFeB	Alta energia	SmCo	Disponibilidade
Separadores magnéticos	Ferrite	Energia magnética adequada a um baixo custo	NdFeB	Necessidade de maior produto energético
Imagens de ressonância magnética	NdFeB	Alta energia	Ferrite	Disponibilidade de maior espaço físico para um material de menor energia
Sistemas de foco magnético	NdFeB	Alta energia	SmCo	Elevadas temperaturas de operação ou baixos coeficientes de temperatura
Motores de histerese síncronos	FeCrCo isotrópico	Conformação a partir de material forjado	Aço cobalto	Disponibilidade
Dispositivos para segurar	Ferrite	Energia magnética adequada a um baixo custo	Alnico	Se a força de atração x temperatura não pode apresentar grandes variações
Amperímetros e voltímetros	Alnico	Baixo coeficiente de temperatura	-	-
Medidores de relógio de água	Alnico 5 ou 6	Baixo coeficiente de temperatura	-	-

## 2.3 Magnetismo e Propriedades Magnéticas

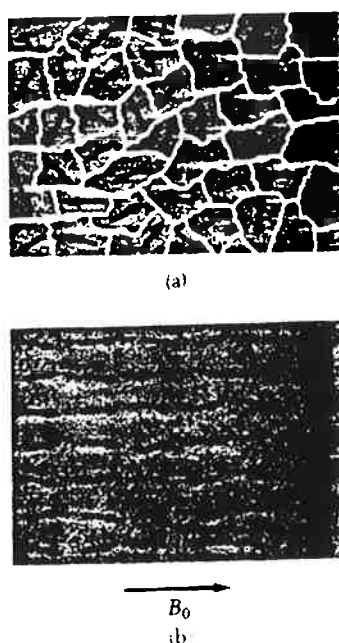
### 2.3.1 Tipos de Magnetismo

#### 2.3.1.1 Ferromagnetismo

Materiais como o ferro, cobalto, níquel, gadolínio e disprósio são materiais fortemente magnéticos e são ferromagnéticos. Os materiais

ferromagnéticos são utilizados na fabricação de ímãs permanentes. Esses materiais apresentam momentos magnéticos atômicos que tendem a se alinhar, mesmo na presença de campos magnéticos externos extremamente fracos. Uma vez alinhados os momentos, o material permanecerá magnetizado mesmo após a remoção do campo externo. Esse forte alinhamento permanente se deve a um forte acoplamento dos momentos vizinhos, que só pode ser entendido em termos de mecânica quântica<sup>[17]</sup>.

Todos os materiais ferromagnéticos apresentam domínios magnéticos, regiões microscópicas nas quais todos os domínios magnéticos estão alinhados. Os limites entre vários domínios apresentam diferentes orientações e são denominados *paredes de domínio* ou *fronteiras dos domínios*. Num material desmagnetizado, os domínios estão orientados ao acaso, de forma que o momento magnético resultante seja nulo, conforme pode ser visto na Figura 2.3.1(a). Quando o material é submetido a um campo magnético externo, os domínios tendem a se alinhar, tornando o material magnetizado, como pode ser visto na Figura 2.3.1(b). Após a remoção do campo magnético externo, o material pode reter uma magnetização efetiva na direção do campo externo anteriormente aplicado. Na temperatura ambiente, a agitação térmica não é suficiente para perturbar a orientação privilegiada dos momentos magnéticos, permanecendo assim, o material magnetizado.



**Figura 2.3.1** – Orientação dos dipolos magnéticos atômicos. (a) Ao acaso; (b) Alinhados<sup>[17]</sup>.

### 2.3.1.2 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos apresentam suscetibilidade positiva, embora muito pequena, devido à presença de átomos com momentos de dipolo magnético permanentes. Esses dipolos interagem uns com os outros e, na ausência de campo magnético externo estão orientados ao acaso. Quando o material é submetido a um campo magnético externo, esses dipolos tendem a se orientar com o campo, mas esse processo de orientação compete com o movimento térmico, resultando numa orientação aleatória dos dipolos. Experimentalmente, concluiu-se que a magnetização de um material paramagnético é proporcional ao campo aplicado e inversamente proporcional à temperatura absoluta.

Quando um material ferromagnético atinge ou ultrapassa uma certa temperatura crítica, a **Temperatura de Curie**, ele perde sua magnetização espontânea e torna-se paramagnético. Abaixo desta temperatura, os momentos magnéticos se alinham e o material é ferromagnético. Já acima desta temperatura, a energia térmica é suficientemente grande para provocar a orientação aleatória dos dipolos. Podemos observar, na Tabela 2.3.1, mostrada abaixo, alguns exemplos de materiais e suas respectivas temperaturas Curie:

**Tabela 2.3.1** – Temperatura Curie de diversas substâncias ferromagnéticas<sup>[17]</sup>.

<b>Substância</b>	<b>T<sub>c</sub> (K)</b>
Ferro	1043
Cobalto	1394
Níquel	631
Gadolinio	317
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	893

### 2.3.1.3 Diamagnetismo

Um material diamagnético é aquele cujos átomos não têm momentos de dipolo magnéticos permanentes. Quando um campo magnético externo é aplicado a uma substância diamagnética como o bismuto ou a prata, ocorre a indução de um fraco momento de dipolo, na direção oposta ao campo aplicado. Embora esse efeito do diamagnetismo esteja presente em todos os materiais, ele é um efeito fraco em relação aos efeitos do paramagnetismo ou do ferromagnetismo.

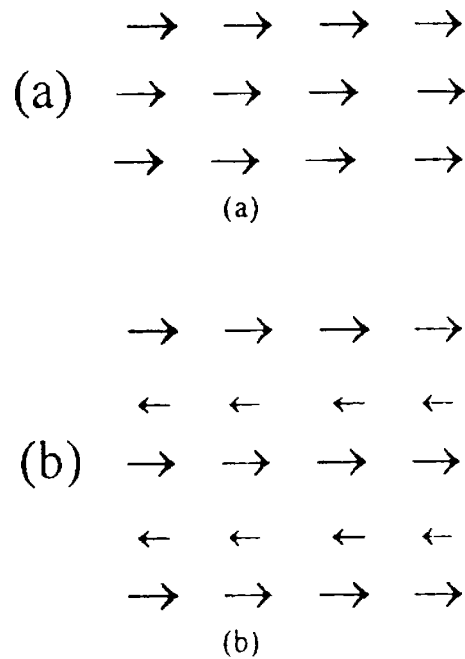
#### **2.3.1.4 Antiferromagnetismo**

Os materiais antiferromagnéticos possuem suscetibilidades pequenas e positivas para todas as faixas de temperatura. Neste tipo de material, a suscetibilidade varia de forma particular com a temperatura. Primeiramente, eles foram considerados como um tipo anômalo de paramagnetismo. Estudos mais aprofundados mostraram tratar-se de estruturas totalmente diferentes e surgindo portanto uma nova classificação. Esse comportamento distinto está relacionado às interações que produzem um antiparalelismo entre os “spins” eletrônicos.

#### **2.3.1.5 Ferrimagnetismo**

O ferrimagnetismo pode ser explicado como uma parte do ferromagnetismo, ou seja, no ferromagnetismo os momentos magnéticos são acoplados para íons da mesma espécie e com a mesma orientação. Já para o caso do ferrimagnetismo, há a interação entre dois ou mais momentos magnéticos carregados por íons de diferentes espécies e com direções opostas<sup>[18]</sup>. Essa diferença pode ser observada na Figura 2.3.2, mostrada a seguir.

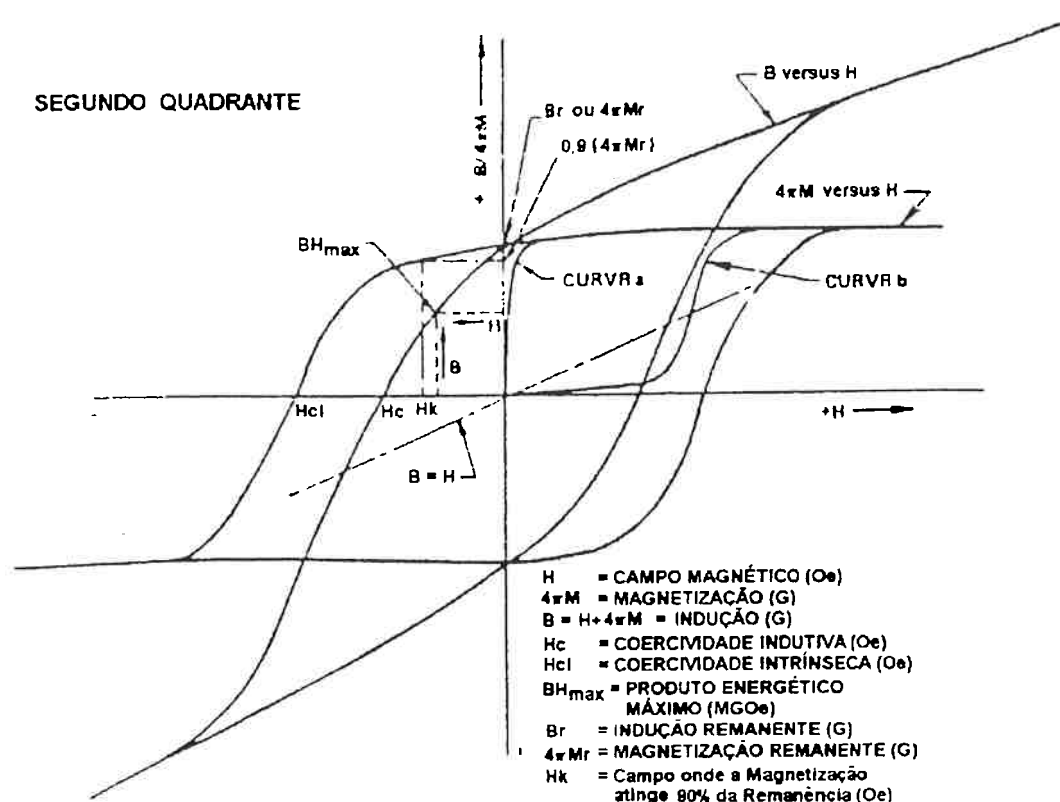




**Figura 2.3.2 – Arranjo dos domínios magnéticos. (a) Ferromagnetismo e (b) Ferrimagnetismo<sup>[18]</sup>.**

### 2.3.2 Ciclo de Histerese e Propriedades Magnéticas

Os ímãs permanentes têm suas propriedades avaliadas de acordo com alguns parâmetros, que serão discutidos a seguir. Uma forma de representação e avaliação dessas propriedades é o ciclo de histerese, que pode ser visto na Figura 2.3.3, mostrada a seguir:



**Figura 2.3.3** – Ciclo de histerese genérico para ímãs permanentes<sup>[19]</sup>.

Nos ciclos de histerese mostrados acima, podemos ver a magnetização  $4\pi M$  em função do campo magnético  $H$  e, a indução  $B = H + 4\pi M$  em função do campo magnético  $H$ .

Nos materiais ferromagnéticos, os domínios magnéticos, regiões microscópicas nas quais a magnetização espontânea está alinhada numa mesma direção, estão sempre presentes. Nos materiais magnéticos que foram submetidos a temperaturas acima da temperatura de Curie, temperatura acima da qual o material deixa de ser ferromagnético, a orientação dos domínios está distribuída aleatoriamente no interior dos grãos e portanto a magnetização remanente é nula. Pode-se observar esse comportamento em materiais, logo

após tratamento de sinterização. A aplicação de um campo  $H (+)$  irá movimentar as paredes dos domínios, levando à predominância dos domínios orientados na mesma direção do campo aplicado, até o momento em que a saturação é atingida e todos os grãos estão na condição de monodomínio. Após a retirada do campo externo,  $B=4\pi M$  e o ímã encontra-se na condição de remanência. Os ímãs são magnetizados dessa forma.

Quando o ímã se encontra na condição de remanência, a aplicação de um campo  $H (-)$ , levará ao segundo quadrante da curva de histerese. Esse campo aplicado proporcionará a nucleação de domínios magnéticos reversos, diminuindo a magnetização remanente. Esse processo continua até que seja atingido o terceiro quadrante da curva de histerese. A conseqüente aplicação de um campo  $H (+)$ , levará a curva ao primeiro quadrante, repetindo-se dessa forma o ciclo de histerese mencionado. As principais propriedades magnéticas de um ímã permanente podem ser observadas através dos dois primeiros quadrantes. Os demais quadrantes da curva são simétricos aos dois primeiros quadrantes.

Nos ímãs permanentes, o segundo quadrante da curva é de extrema importância pois caracteriza a resistência à desmagnetização do ímã. Podemos destacar, no segundo quadrante:

$H_{ci}$ : *Coercividade intrínseca*, propriedade intrínseca do material. É o valor necessário para que a magnetização do ímã seja reduzida a zero. Nos ímãs do sistema TR-MT, a maior parte dos grãos se comporta de maneira independente dos grãos vizinhos.

$H_c$ : *Coercividade indutiva*, valor do campo  $H$  necessário para reduzir a indução  $B$  a zero. Seu valor é sempre menor ou igual ao valor de  $H_{ci}$ .

$H_k$ : Representa o campo necessário para que  $4\pi M = 0.9 B_r$ , ou seja, quando a magnetização é 90% da remanência. Para o caso ideal, a curva de desmagnetização não apresenta inclinação, decaindo em angulo reto. O parâmetro citado avalia a retangularidade do ciclo de histerese.

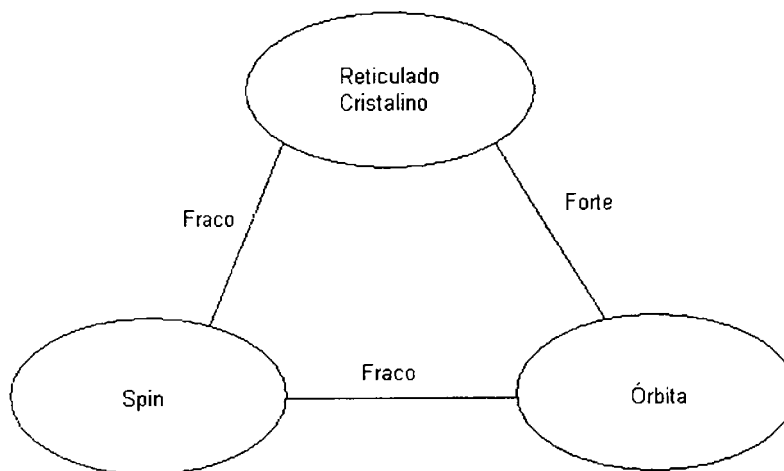
$BH_{max}$ : Valor máximo do produto  $B \times H$ . No caso em que o declive da curva de indução é igual a 1, seu valor é de  $(B_r)^2/4$ . O valor máximo para um dado material é de  $(4\pi M_s)^2/4$ .

$4\pi M_r$ : Magnetização remanente, magnetização que permanece no ímã após a aplicação de um campo  $H$ . A indução remanente é representada por  $B_r$ , tendo seu valor igual a  $4\pi M_r$ .

Os parâmetros  $H_{ci}$ ,  $H_c$  e  $H_k$  descrevem a resistência de um ímã à desmagnetização. Já o produto energético de um ímã,  $BH_{max}$ , que depende diretamente da remanência, está relacionado com a “capacidade de atração” do ímã. Um outro parâmetro muito importante dos ímãs é a temperatura de Curie,  $T_c$ , a partir da qual o material deixa de ser ferromagnético, e portanto perde a magnetização.

### 2.3.3 Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina é devida principalmente ao acoplamento spin-órbita, ou seja, pelo tipo de interação entre eles. Geralmente esse acoplamento é fraco, mas quando é forte, o material é um potencial ímã permanente. Podemos ver as intensidades das interações entre o spin, a órbita e o reticulado cristalino, através da Figura 2.3.4, mostrada a seguir:

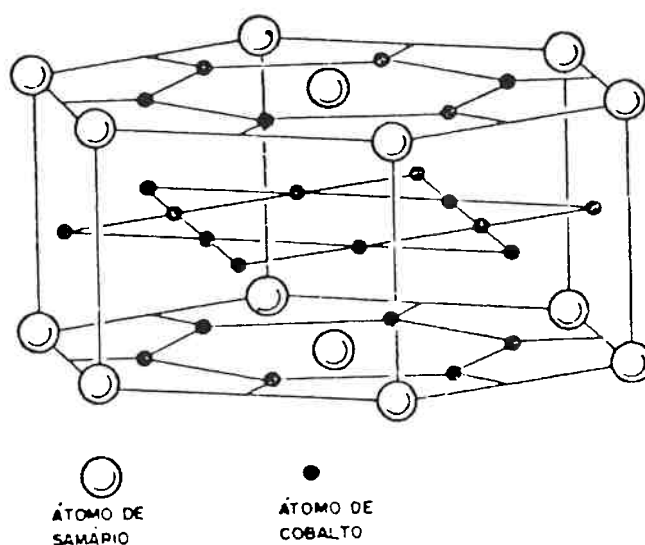


**Figura 2.3.4** – Interações spin-órbita-rede<sup>[20]</sup>.

Quando um campo externo aplicado ao sistema tenta reorientar o spin de um elétron, o orbital desse elétron também tende a ser reorientado. Como existe um forte acoplamento entre a órbita e a rede cristalina, a órbita não pode

ser reorientada e portanto, o elétron também não é reorientado<sup>[20]</sup>. A energia necessária para rotacionar os spins eletrônicos de um domínio fora da direção de fácil magnetização é chamada energia de anisotropia.

A anisotropia depende, entre outros fatores, da célula unitária do material. Na fase  $\text{SmCo}_5$  do sistema  $\text{SmCo}$ , a célula unitária é hexagonal, onde os átomos de cobalto estão dispostos na subcamada de dois planos hexagonais, e, em posições mistas com os átomos de samário na base do hexágono. A estrutura da célula unitária do  $\text{SmCo}_5$ , pode ser vista na Figura 2.3.5, mostrada abaixo.



**Figura 2.3.5** – Desenho esquemático da célula unitária da fase  $\text{SmCo}_5$ <sup>[18]</sup>.

A direção de fácil magnetização para a célula unitária do  $\text{SmCo}_5$  é perpendicular ao plano da base. Para um cristal de estrutura hexagonal, a energia de anisotropia  $E_A$  pode ser expressa pela seguinte equação<sup>[21] [22]</sup>:

$$E_A = k_1 \cdot \sin^2 \varepsilon + k_2 \cdot \sin^4 \varepsilon + k_3 \cdot \sin^6 \varepsilon + k_4 \cdot \sin^6 \varepsilon \cdot \cos(6\psi) \quad (2.3.1)$$

Onde  $\varepsilon$  e  $\psi$  são ângulos polares de magnetização em relação aos eixos hexagonais.  $\varepsilon$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo c. Geralmente, apenas o valor de  $k_1$  é significativo, sendo que o campo de anisotropia, do qual a coercividade depende, pode ser expresso por:

$$H_A = 2 \cdot k_1 / M_S \quad (2.3.2)$$

Os valores da coercividade intrínseca  $H_{ci}$  atingidos pelos ímãs representam apenas frações do campo de anisotropia, podendo ser de até 15%  $H_A$  para o  $\text{SmCo}_5$  e de até 25%  $H_A$  para o caso do  $\text{NdFeB}$ .

## 2.4 Microestrutura e Propriedades dos Ímãs de SmCo

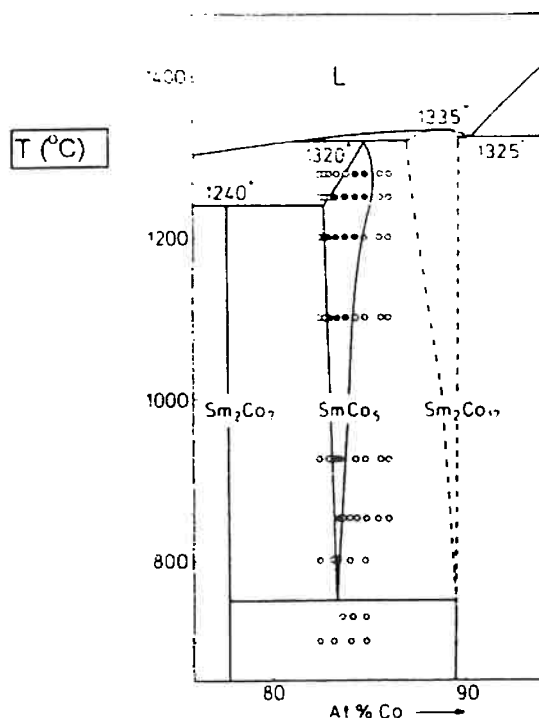
A compreensão das fases presentes no sistema SmCo é de fundamental importância para o controle do processo de fabricação dos ímãs. Existem, até hoje, discussões acerca da possível existência da forma hexagonal da fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , da temperatura de fusão da fase  $\text{SmCo}_5$  e sua possível decomposição eutetóide, a existência das fases  $\text{SmCo}_{5-x}$  e  $\text{SmCo}_{5+x}$ , bem como da fase  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ .

Diversos estudos vêm sendo feitos na tentativa de obter resultados conclusivos a respeito dessas questões.

### 2.4.1 A Decomposição Eutetóide

A deterioração das propriedades magnéticas dos ímãs de  $\text{SmCo}_5$ , tratados em temperaturas abaixo de 1073K (800°C), motivou diversas pesquisas sobre possíveis transformações de fases que explicassem esse fenômeno. Os efeitos deletérios desse tratamento térmico foram considerados como as principais evidências que levaram à conclusão sobre a reação eutetóide do  $\text{SmCo}_5$ <sup>[23]</sup>. A ocorrência da decomposição eutetóide da fase  $\text{SmCo}_5$  resultando em  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  em temperaturas inferiores a 800°C foi constatada por BUSCHOW; DEN BROEDER<sup>[24]</sup>, em 1973. Eles também delimitaram os campos de solubilidade das fases  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  com maior precisão. Constataram também que a composição da fase  $\text{SmCo}_5$  em equilíbrio com a fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  é de aproximadamente  $\text{SmCo}_{4,8}$  a 1473K (1200°C) tornando-se  $\text{SmCo}_{5,0}$  a 1073K (800°C). Além dos resultados obtidos para o sistema SmCo, esses autores estudaram ainda sistemas com terras-raras de maior número atômico, para concluir sobre a decomposição eutetóide do sistema SmCo. O diagrama de fases proposto por esses autores, mostrado na Figura 2.4.1, foi discutido por KHAN<sup>[25]</sup>. Ele incluiu a transformação da fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  romboédrica passando a hexagonal em temperaturas acima de 1353K (1080°C). Esse autor foi um dos primeiros a propor a existência das seguintes fases:  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{SmCo}_{5+x}$  e  $\text{SmCo}_{5-x}$ , sendo a última a única estável à temperatura ambiente. Como não obteve a presença de outras fases em suas experiências de tratamento térmico a 823K (550°C), a decomposição eutetóide não foi incluída em seu diagrama de fases do sistema SmCo.





**Figura 2.4.1** – Diagrama Sm-Co (lado rico em Co)<sup>[24]</sup>.

Pouco tempo depois, KHAN; QURESHI<sup>[26]</sup> apresentaram outro diagrama, contendo a decomposição  $\text{SmCo}_{5+x} = \text{SmCo}_{5-x} + \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Sua explicação era tratar-se de uma decomposição espinodal. Esse novo diagrama foi adotado por MOFFAT<sup>[27]</sup> em 1976, constando do “Binary Alloy Phase Diagrams” em 1992. Apesar dessa versão do diagrama SmCo ter sido adotada por MOFFAT<sup>[27]</sup>, alguns autores ignoraram essa interpretação do diagrama, propondo modelos diferentes.

A proposição da existência das fases  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{SmCo}_{5+x}$  e  $\text{SmCo}_{5-x}$  foi contestada pelo fato de se tratar apenas da variação da solubilidade do Sm e Co ao longo da fase  $\text{SmCo}_5$ , fato este comprovado pela variação dos parâmetros de rede.<sup>[28]</sup> A constatação da ocorrência da fase  $\text{SmCo}_{5-x}$  em

baixas temperaturas pode ter sido feita devido aos efeitos da decomposição eutetóide no parâmetro de rede do  $\text{SmCo}_5$ . O tratamento térmico em temperaturas por volta de 1023K (750°C) leva à diminuição da relação c/a na fase 1:5 de composição hiperestequiométrica em Sm, 1:5+2:17<sup>[29]</sup>, conforme pode ser visto na Tabela 2.4.1.

**Tabela 2.4.1** – Variação dos parâmetros de rede antes de depois da decomposição eutetóide<sup>[29]</sup>.

Composição	a (Å)	c (Å)	c/a	Incerteza (Å)	Temperatura de Homogeneização (°C)
$\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$	5.0008	3.9693	0.794	0.002	-
$\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	4.9858	3.9808	0.798	0.002	-
Após Tratamento Térmico a 750°C	5.0020	3.9690	0.794	0.002	750

Após todas essas discussões, outros experimentos foram realizados a fim de se determinar com mais precisão a temperatura de decomposição eutetóide. Os resultados obtidos foram: 1073-1093K (800-820°C) por MARTIN; SMEGGIL<sup>[30]</sup> em 1974 e 1078K (805°C) por PERRY<sup>[31]</sup> em 1977. Estava portanto confirmada a ocorrência da decomposição eutetóide. Outros experimentos mais recentes feitos por PAN<sup>[32]</sup> em 1987 também confirmaram, através de difração de elétrons, a decomposição eutetóide.

A decomposição eutetóide estava confirmada, bem como a presença da fase 2:17 após tratamento térmico em temperaturas abaixo de 1073K (800°C), mas alguns autores como KUMAR<sup>[33]</sup>, discordavam da ocorrência da fase 2:7 depois do tratamento. Devido ao fato da decomposição eutetóide ser muito lenta, frações consideráveis de 2:17 e 2:7 demoravam muito para precipitar<sup>[24][34]</sup>. A decomposição eutetóide pode ser determinada através de

difração de raios-X, apenas para frações volumétricas elevadas de fase 2:7. Isso deve ao fato de que os picos de mais alta intensidade dos espectros das fases 1:5 e 2:7 podem se apresentar sobrepostos quando a fase predominante for a fase 1:5<sup>[23]</sup>. A ausência da fase 2:7 em amostras tratadas em temperaturas abaixo de 1073K (800°C) pode também ser explicada pela oxidação e conseqüente perda de Sm, uma vez que o material é mantido nessa temperatura durante vários dias. Com a finalidade de evitar uma possível oxidação, MARTIN<sup>[35]</sup> relatou ter encapsulado suas amostras.

Apesar de todas essas discussões a respeito da decomposição eutetóide da fase  $\text{SmCo}_5$ , pesquisas mais recentes apontam para a não existência desse fenômeno. Outros autores, utilizando técnicas de análise térmica diferencial, termogravimétricas, difração de raios-x, e EPMA (Electron Probe Micro-Analysis), perceberam a ausência desse fenômeno de decomposição<sup>[36]</sup>. Essa questão ainda não encontrou uma solução definitiva.

#### **2.4.2 As Fases $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$**

A semelhança entre os espectros de difração pode ser utilizada como uma das possíveis explicações para as discussões a respeito das formas alotrópicas da fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  (hexagonal ou romboédrica), e em quais temperaturas. A forma alotrópica dessa fase foi adotada como hexagonal por BUSCHOW; VAN DER GOOT<sup>[37]</sup> em sua publicação em 1968. Outros autores assumiram a presença apenas de estrutura romboédrica. Alguns autores como GE<sup>[14]</sup> mencionam ainda, a existência de uma mistura das duas formas alotrópicas.

Existem também discussões a respeito da existência da fase  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ . GE<sup>[14]</sup> consideram que essa fase é estável à temperatura ambiente. Outros autores mencionam a fase 5:19, mas como existente apenas em altas temperaturas (acima de 1453K (1180°C)), decompondo-se em 2:7 e 1:5 abaixo desta temperatura<sup>[26]</sup>. Uma outra linha de raciocínio defende ainda a coexistência das fases 2:7, 5:19 e 1:5 a 1123K (850°C)<sup>[38]</sup>. Outros autores, através de ensaios utilizando análise térmica diferencial (DTA), chegaram a conclusões de que a fase 2:7 sofre uma decomposição metaestável em líquido e 1:5 a 1505K (1232°C), a fase 5:19 se forma mediante uma reação muito lenta e existe em temperaturas abaixo de 1453K (1180°C)<sup>[36]</sup>.

A respeito da fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , a sua temperatura congruente de fusão obtida foi de 1611K (1338°C), em concordância com o valor obtido por BUSCHOW; VAN DER GOOT<sup>[37]</sup>, mas um tanto abaixo do valor obtido por WEI<sup>[39]</sup> que foi de 1620K (1347°C). Diversos experimentos mostraram a existência de uma transformação de fase hexagonal  $\leftrightarrow$  romboédrica ocorrendo a cerca de 1573K (1300°C)<sup>[24][40]</sup>. Todos os esforços posteriores em busca da existência dessa transição mostraram haver provas de que ela realmente ocorra<sup>[36]</sup>.

### 2.4.3 O Campo de Solubilidade do $\text{SmCo}_5$

A variação da solubilidade do samário na fase  $\text{SmCo}_5$  com a temperatura apresenta seu comportamento aproximando-se do eutetóide visto na Figura 2.1.1. As medidas dos parâmetros de rede fornecem evidências indiretas da variação da composição química, pois a relação c/a da estrutura

hexagonal do  $\text{SmCo}_5$  é afetada pela quantidade de Sm e Co dissolvidos. Alguns estudos a respeito desta questão indicaram que a variação do parâmetro de rede na fase 1:5 depende apenas da composição química dessa fase<sup>[41]</sup>. Na região hiperestequiométrica em samário, os parâmetros  $c$  e  $a$  aumentam, à medida que o teor de Sm aumenta, tornando a relação  $c/a$  inadequada para a avaliação das variações de composição química nessa faixa de composição<sup>[23]</sup>. Os resultados apresentados na literatura são conflitantes, sendo que um mesmo autor apresenta resultados distintos em suas publicações<sup>[25]</sup>. Devido às pequenas variações que os parâmetros de rede podem apresentar em diferentes temperaturas, as técnicas para a sua determinação devem ser muito precisas, minimizando-se assim os erros cometidos. Alguns autores não mencionaram a incerteza de suas medidas<sup>[25]</sup>, e outros apresentaram valores elevados para as incertezas em seus experimentos<sup>[24]</sup>.

#### **2.4.4 Influência da Microestrutura na Remanência**

A remanência, propriedade fundamental de todos os ímãs permanentes, depende diretamente da fração volumétrica e magnetização das fases presentes na microestrutura, e do grau de alinhamento (textura) das fases magnéticas. Os ímãs de Sm-Co geralmente apresentam, em sua microestrutura, as fases  $\text{SmCo}_5$ , representando a matriz, outras fases magnéticas como o  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  e o  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (que é indesejável), óxidos, um constituinte de morfologia eutética Sm-Co 1:1 e poros. Durante o processo de fabricação dos ímãs, uma textura acentuada é introduzida, mediante aplicação

de um campo magnético. Esse campo magnético provoca a rotação das partículas monocristalinas, sendo que cada uma delas se comporta como um ímã independente imerso num campo magnético.

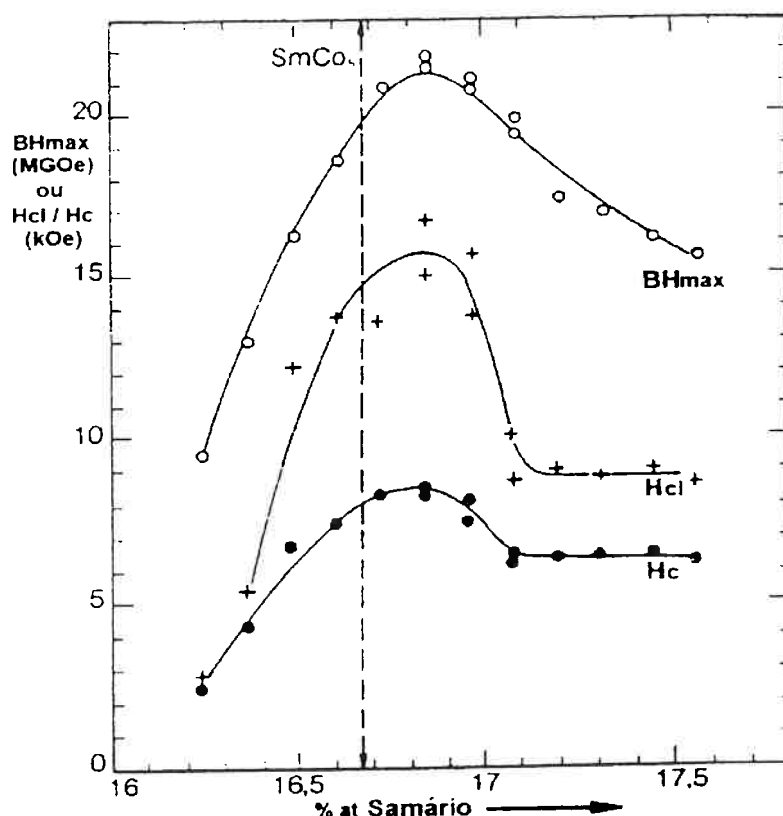
#### 2.4.5 Influência da Microestrutura na Coercividade

A coercividade depende diretamente do campo de anisotropia magnetocristalina e, também, de outros parâmetros, dos quais podemos citar: a composição química, o tamanho de grão e os efeitos do tratamento térmico, uma das etapas mais importantes no processo de fabricação de ímãs.

A coercividade está fortemente relacionada com o campo de anisotropia  $H_A$ , propriedade intrínseca do material, principalmente no caso dos ímãs, onde o mecanismo de resistência à desmagnetização é controlado por nucleação. Nos compostos  $\text{SmCo}_5$ , os átomos de cobalto formam um sub-reticulado hexagonal que contribui para o elevado  $M_s$  dos ímãs<sup>[19]</sup>. O cobalto confere elevada anisotropia uniaxial para os compostos  $\text{YCo}_5$ ,  $\text{LaCo}_5$  e  $\text{CeCo}_5$ , embora nestes compostos os cátions  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  não contribuam na anisotropia, cuja medida representa apenas a contribuição do sub-reticulado dos átomos de  $\text{Co}$ <sup>[19]</sup>. Nas fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{SmCo}_5$ , contribuem para a anisotropia uniaxial os átomos de  $\text{Sm}$ , os cátions  $\text{Sm}^{3+}$  e o sub-reticulado do  $\text{Co}$ , levando a uma elevada anisotropia magnética<sup>[19][42]</sup>. A substituição de átomos de  $\text{Sm}$  por pares de átomos de  $\text{Co}$ , leva à formação da fase 2:17, mantendo-se a anisotropia uniaxial, embora ocorrendo um decréscimo em seu valor. Essa substituição e o conseqüente aumento do teor de  $\text{Co}$  provocam a diminuição de  $H_A$  nos compostos 1:5. Sabe-se também que essa diminuição do valor de  $H_A$  não é

suficiente para explicar a acentuada queda na coercividade que ocorre em ímãs hipoestequiométricos em Sm. Alguns autores como DWORSCHAK; KHAN<sup>[43]</sup> afirmam ainda que em escala microscópica, podem existir regiões de baixa anisotropia magnetocristalina, que poderiam originar a nucleação de domínios reversos. O efeito da substituição dos átomos de Sm por pares de átomos de Co foi confirmado por diversos autores, embora seu efeito no campo de anisotropia não tenha sido estudado para o  $\text{SmCo}_5$  de composição hiperestequiométrica em Sm.

Quanto à composição química, a composição ideal (16,8-17,1 % at Sm ou 34,0-34,5 % em peso de Sm) resulta em 0 a 5% de fração volumétrica da fase 2:7, fato este há muito já comprovado<sup>[44]</sup>, conforme pode ser visto na Figura 2.4.2, mostrada a seguir.



**Figura 2.4.2** – Hc, Hci e BHmax em função da composição química<sup>[45]</sup>.

Em relação ao tamanho de grão do ímã, sabe-se que este deve ser o menor possível. Apesar de se encontrarem na literatura vários estudos a respeito do tamanho de partículas ou de suas distribuições, estes estudos não fazem menção ao tamanho dos grãos em ímãs de SmCo<sub>5</sub>. Alguns autores como STRNAT; STRNAT<sup>[46]</sup> apenas mencionam a importância do tamanho de grão, sendo geralmente inferior a 10  $\mu$ m nos ímãs de SmCo<sub>5</sub>.

O tratamento térmico posterior à sinterização resulta num aumento da coercividade. Esse efeito ocorre apenas para ligas de composição hiperequiométrica em Sm. Como diversos fenômenos relacionados aos



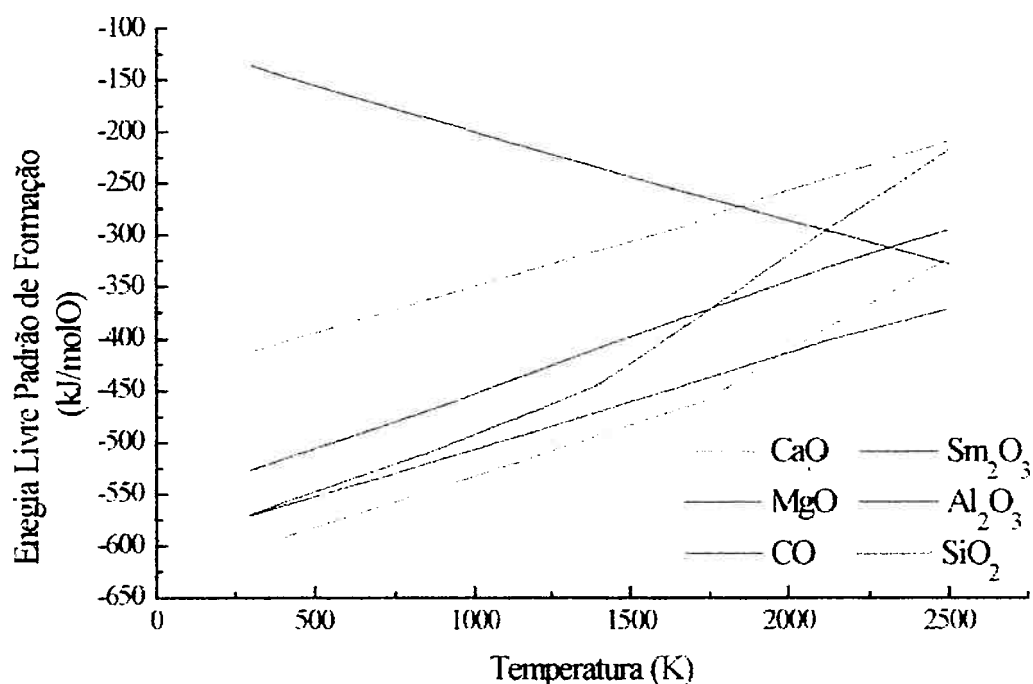
ímãs de  $\text{SmCo}_5$ , os efeitos do tratamento térmico são motivos de discussões há mais de duas décadas.

Existem ainda outros fatores que afetam a coercividade, tais como a intensidade do campo aplicado durante a magnetização e a susceptibilidade à oxidação. A intensidade do campo aplicado está relacionada com a coercividade, pois quanto maior o valor deste campo, maior tende a ser o valor de  $H_{ci}$ . Pode-se interpretar esse efeito da seguinte forma: quando um campo é aplicado a um ímã, alguns grãos não atingem a condição de monodomínio, havendo, portanto a necessidade de um campo de maior intensidade para que esta condição seja alcançada. Os ímãs de  $\text{SmCo}_5$  apresentam elevada susceptibilidade à oxidação. A diminuição do valor de  $H_{ci}$  pode ser atribuída à formação de uma camada superficial de composição alterada que apresente menor coercividade. Segundo PARKER<sup>[47]</sup>, para temperaturas de operação superiores a 473K (200°C), é necessária a existência de algum tipo de proteção à oxidação.

## **2.5 A Redução-Difusão**

### **2.5.1 A Redução**

O processo de Redução-Difusão utilizado para a fabricação de ímãs de  $\text{SmCo}$  e  $\text{NdFeB}$  consiste basicamente na redução de um óxido, através de um agente redutor, e na difusão simultânea. A redução do óxido de samário ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) através do cálcio metálico é termodinamicamente viável, até cerca de 1900K (1627°C), como pode ser visto na Figura 2.5.1, mostrada abaixo.



**Figura 2.5.1** – Curvas de energia livre padrão de formação dos óxidos de samário, cálcio, magnésio, alumínio, silício e monóxido de carbono<sup>[13]</sup>.

Considerando-se que a reação de redução do óxido de samário pelo cálcio pode ser representada pela mostrada abaixo:



E considerando ainda a equação que descreve a variação da energia livre para esta equação dada por:

$$\Delta G_T^0 = 32.481 - 11,7 * T + 0,007T^2 - 10,6 * T \log(T)^1 \quad (2.5.2)$$

A variação de entalpia dessa reação a 1473K (1200°C) é de 1870 cal.mol Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e o aporte térmico é de -1,71 cal/g de mistura, levando-se em consideração o excesso de cálcio e o cobalto presentes na carga<sup>[13]</sup>.

<sup>1</sup> cal / mol Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No processo R-D, a reação ocorre entre o cálcio metálico e o óxido de samário, produzindo samário metálico e óxido de cálcio. Dentre os reagentes e produtos mencionados, apenas o samário metálico ( $T_F=1350\text{K}$  ( $1077^\circ\text{C}$ )) e o cálcio metálico ( $T_F=1112\text{K}$  ( $839^\circ\text{C}$ )) apresentam temperaturas de fusão abaixo da faixa de temperaturas usuais do processo, de  $1373$  a  $1573\text{K}$  ( $1100$  a  $1300^\circ\text{C}$ )<sup>[1]</sup>. A cinética da reação foi estudada através da análise térmica diferencial (DTA)<sup>2</sup> por SAKAMOTO e SHIONOYA (apud OGAWA<sup>[48]</sup>). Ambos os autores realizaram esse estudo cinético através de uma mistura de cálcio e óxido de neodímio, realizando o experimento sob atmosfera de argônio. De acordo com SKAMOTO, um pico endotérmico pode ser detectado pouco antes de um grande pico exotérmico em temperaturas próximas da temperatura de fusão do cálcio metálico. Por outro lado, SHIONOYA detectou um pequeno pico exotérmico seguido de outro grande pico, também exotérmico em temperaturas pouco acima da temperatura de fusão do cálcio metálico. Através destes resultados pode-se concluir que apesar da possibilidade de haver redução por cálcio no estado vapor em temperaturas inferiores à temperatura de fusão do cálcio, a velocidade desta redução será favorecida em presença de cálcio líquido.

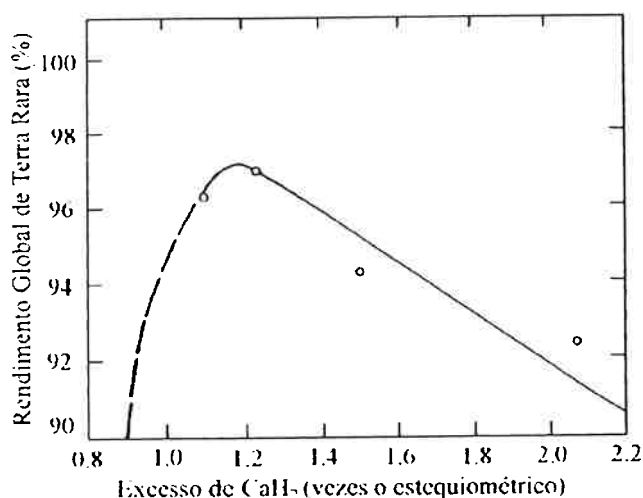
Para que a reação de redução ocorra é necessário que os reagentes estejam em contato. Num processo como este o óxido de terra-rara e o óxido de cálcio formados sempre estarão no estado sólido enquanto que o cálcio metálico e o samário metálico podem apresentar-se no estado líquido e até mesmo vapor. Devem também ser levados em consideração o fato de que o redutor deve estar em constante contato com a carga e que o óxido de cálcio

---

<sup>2</sup> Differential Thermal Analysis

formado deve ser removido. O Co metálico ainda cria dificuldades adicionais por estar misturado na carga. Foram feitas medidas de molhabilidade do cálcio líquido com o ferro, o cobalto, o óxido de samário e o óxido de cálcio concluindo que após a fusão, o cálcio se espalha por toda a carga, auxiliando na remoção do óxido de cálcio formado na frente de reação<sup>[48]</sup>. A baixa miscibilidade entre o Ca e o Sm possibilita a coexistência de dois líquidos, um rico em Sm e outro rico em Ca. Essa mistura de líquidos é termodinamicamente favorável para a reação de redução, garantindo a existência de Ca com elevada atividade na interface do óxido de samário, e, a presença de Sm líquido. A presença de Sm líquido favorece a difusão aumentando a diferença de potencial termodinâmico entre as fases. O Ca líquido age então removendo a cal das frentes de reação e, ao mesmo tempo, fornecendo Sm para a superfície do Co, onde se inicia a difusão. Deste modo, garante-se a presença de redutor em toda a carga, permitindo assim o prosseguimento da reação.

A utilização de Ca nas proporções estequiométricas garantiria que a mistura de líquidos (Sm e Ca) ficasse mais rica em Sm, impedindo assim a redução de todo o óxido de samário, devido à baixa atividade do cálcio residual nessa mistura de líquidos. Desse modo, torna-se necessária a utilização de um excesso de redutor, em relação ao estequiométrico, no processo. A observação da Figura 2.5.2, exibida abaixo, mostra a existência de um limite para o excesso de redutor adicionado à carga. Para a obtenção de rendimento máximo de formação do  $\text{SmCo}_5$ , o excesso de redutor é cerca de 1,2 vezes a proporção estequiométrica.



**Figura 2.5.2** – Rendimento de redução do óxido de samário em função do  $\text{CaH}_2$ <sup>[1]</sup>.

Para o caso em que os excessos de redutor estão entre o estequiométrico e o ideal, a distribuição do redutor é insuficiente em algumas regiões da carga. Já o excesso superior ao ideal pode resultar na formação de uma liga Ca-Co em competição com o intermetálico  $\text{SmCo}_5$ <sup>[49]</sup>. Os problemas de transporte de massa podem ainda ser reduzidos através da utilização de reagentes com tamanho médio de partículas semelhantes. No processo R-D, apenas o Ca não pode ter seu tamanho reduzido devido à sua elevada ductilidade. O hidreto de cálcio,  $\text{CaH}_2$ , pode ser uma alternativa para o uso de cálcio metálico, uma vez que é um composto de elevada fragilidade, podendo ter seu tamanho médio de partículas diminuído através de processos como a moagem.

### 2.5.2 A Difusão

A incorporação do Sm ao Co, a difusão, inicia-se tão logo o líquido rico em Sm entre em contato com as partículas de Co presentes na carga. Para as reações de difusão consideradas no processo, assume-se que a difusão dos átomos de Sm para o interior da partícula é predominante sobre o fluxo de átomos de Co em sentido oposto, ou seja, que a taxa de difusão do Sm no Co é maior que a taxa de difusão do Co no Sm. Caso esta consideração fosse incorreta, as partículas de liga obtidas não apresentariam geometria semelhante à geometria das partículas de Co adicionadas à carga<sup>[13]</sup>.

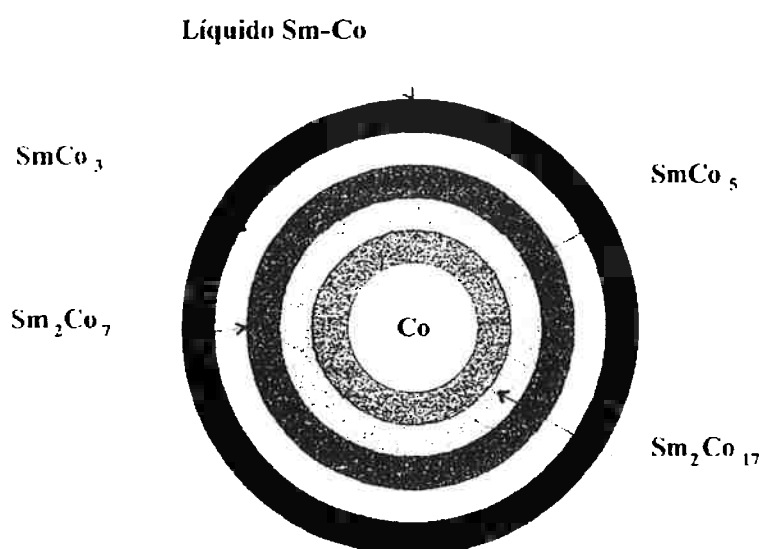
Os estudos a respeito da movimentação dos átomos num sólido foram inicialmente abordados por Adolf Fick em 1855. Suas conclusões e as equações por ele obtidas não levam em consideração os mecanismos de movimentação dos átomos, porém, proporcionam resultados precisos. A primeira lei de Fick considera a movimentação dos átomos devido a um gradiente de concentração que não varia ao longo do tempo. O modelo por ele proposto relacionava o fluxo de átomos  $J$  através de uma seção de área constante com o gradiente de concentração e com uma constante, chamada de coeficiente de difusão, de acordo com a equação:

$$J = D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.5.3)$$

A segunda lei proposta por Fick considera a variação do fluxo de átomos em função do tempo, de acordo com a equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5.4)$$

O contato superficial entre o líquido de Sm e o Co deve criar um equilíbrio local, com a conseqüente dissolução do cobalto no líquido, e o enriquecimento do cobalto pelo samário, resultando na formação do intermetálico 2:17. Este intermetálico formado não é estequiométrico, sendo que o enriquecimento do Co pelo Sm continua até a formação da fase 1:5. O enriquecimento em Sm continua até que valores de Sm dissolvido sejam maiores que o estequiométrico, levando à formação do 2:7. A formação de uma outra fase, o 1:3, em equilíbrio com o líquido na superfície também ocorre sem que o teor de Sm da fase 2:7 sofra grandes variações, pelo fato de ser estequiométrico. Este modelo foi proposto para os instantes iniciais da reação de difusão, quando o Sm líquido encontra-se com o pó de Co. São feitas algumas considerações para a proposição deste modelo, sendo elas que o sistema esteja em equilíbrio termodinâmico, que não ocorra nenhuma distorção dos reticulados das fases formadas e que a quantidade de Sm no líquido seja suficiente para a formação das fases citadas<sup>[13]</sup>. Embora estas condições dificilmente sejam estabelecidas nos instantes iniciais do processo de difusão, o modelo pode ser considerado válido quando o equilíbrio local é atingido. A difusão do Sm para o interior das partículas de Co, de acordo com o modelo proposto, leva à formação de camadas, como pode ser visto na Figura 2.5.3, mostrada a seguir.



**Figura 2.5.3** – Desenho esquemático do início da etapa de incorporação de samário ao cobalto<sup>[13]</sup>.

Após a situação inicial ter sido estabelecida, o crescimento das camadas inicia-se, em busca da situação de equilíbrio.

O modelo proposto para a incorporação do Sm ao Co não pode ser explicado apenas pela solução das equações de difusão, devido ao fato de que a difusão não é a etapa controladora do processo como um todo. As equações de difusão podem, contudo ser aplicadas ao fenômeno de difusão do Sm para o interior das camadas dos intermetálicos formados. De acordo com o modelo proposto, a camada de 2:17 migra em direção ao centro da partícula consumindo Co saturado em Sm e sendo consumida para a formação de 1:5. O 1:5 formado é consumido para a formação do 2:7, que será consumido para a formação do 1:3, que é alimentado pelo líquido rico em Sm que está em contato com a partícula em questão. Com a diminuição da concentração de Sm



no líquido que permeia as partículas de Co, a fase 1:3 passaria a ser consumida, fornecendo Sm para outras fases.

Quando a microestrutura se aproxima da composição química objetivada, o gradiente de composição química começa a diminuir, reduzindo-se assim a velocidade de migração das camadas. A camada de 2:17, poderia vir a atingir o centro da partícula, sendo que as outras camadas cresceriam sobre ela, resultando na microestrutura condizente com a composição química objetivada. Dentre os diversos estudos realizados a respeito dos fenômenos de difusão que ocorrem no processo R-D, buscou-se, com especial interesse a determinação dos coeficientes de difusão do Sm nas fases 1:5 e 2:17. Alguns dos estudos realizados nessa área consistiam em mergulhar uma chapa de Co metálico no interior de Sm líquido. Após quatro horas de reação a 1248K (975°C), foram medidas as espessuras das camadas formadas. Segundo KIMURA; NAKAMURA<sup>[50]</sup>, os valores das espessuras medidas obedecem à relação  $X = \sqrt{k \cdot t}$ , onde k é o coeficiente de transferência de massa, X a espessura e t o tempo. Os valores de k obtidos para os intermetálicos 2:17, 1:5 e 2:7 podem ser vistos a seguir:

$$k = 2,55 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\left(\frac{-242000}{R \cdot T}\right)} (Sm_2Co_{17})^3 \quad (2.5.5)$$

$$k = 1,81 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\left(\frac{-240000}{RT}\right)} (Sm_2Co_7) \quad (2.5.6)$$

$$k = 4,53 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\left(\frac{-266000}{R \cdot T}\right)} (SmCo_5) \quad (2.5.7)$$

---

<sup>3</sup> R=J/K.mol

Esses mesmos autores calcularam os coeficientes de difusão para diversas temperaturas, chegando finalmente à relação entre os coeficientes de difusão e a temperatura para as fases 1:5 e 2:17, como pode ser visto a seguir:

$$D = 6,90.10^{-5}.e^{\left(\frac{-220000}{R.T}\right)} (SmCo_5) \quad (2.5.8)$$

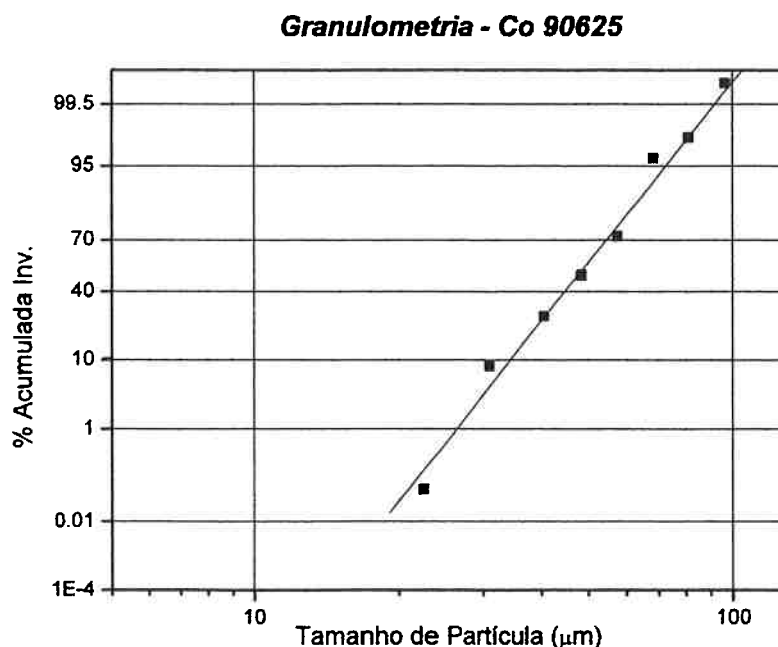
$$D = 1,17.10^{-3}.e^{\left(\frac{-265000}{R.T}\right)} (Sm_2Co_{17}) \quad (2.5.9)$$

Apesar destes resultados poderem ser adotados para a difusão do Sm nas camadas de intermetálicos formados durante a sua incorporação ao Co, eles apresentam uma validade limitada por não refletirem a realidade do processo. O modelo experimental considerado não leva em consideração a diminuição do potencial químico do Sm ao longo do tempo, quando a microestrutura se aproxima da microestrutura de equilíbrio. Os resultados obtidos não devem portanto ser utilizados nos estágios finais do processo<sup>[13]</sup>.

### 3- MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matérias Primas

As matérias primas utilizadas nos ensaios foram: cobalto em pó pulverizado, óxido de samário e cálcio metálico. A distribuição e o tamanho das partículas possuem importância significativa na liga para a elaboração dos ímãs. O óxido de samário apresenta um BET de  $3,92 \text{ m}^2/\text{g}$ , o que representa um diâmetro médio Fisher (FSSS) de  $0,21 \mu\text{m}$ , enquanto que o diâmetro médio do cobalto é  $29,8 \mu\text{m}$ . O cálcio metálico utilizado nos ensaios apresenta-se na forma de grânulos, com tamanho variando entre 1 e 10 mm. A distribuição granulométrica do pó de cobalto produzido por pulverização pode ser vista na Figura 3.1.1, mostrada a seguir.



**Figura 3.1.1** – Distribuição granulométrica do pó de cobalto utilizado.

O óxido de samário, proveniente da INB<sup>4</sup>, foi calcinado a 1373 K (1100°C) durante duas horas, para a remoção da umidade. Houve uma perda de massa de 3,7% durante a calcinação. O pó de cobalto utilizado foi peneirado numa peneira com malha 100#. Já o cálcio metálico foi utilizado como recebido. Após os procedimentos descritos, as matérias primas foram armazenadas sob vácuo, evitando-se assim a sua contaminação pelo oxigênio e pela umidade.

A composição química do pó de cobalto utilizado pode ser vista na Tabela 3.1.1.

**Tabela 3.1.1** – Composição química do pó de cobalto utilizado (% em peso).

Pó de cobalto	Si	Ni	Fe	Ca	C	O	N
	0.3500	0.5700	0.5600	0.0260	0.0140	0.4000	0.0038

Já na Tabela 3.1.2, podemos ver a composição química do óxido de samário utilizado, de acordo com a análise de fluorescência de raios-X.

**Tabela 3.1.2** – Composição química do óxido de samário utilizado (% em peso)<sup>[51]</sup>.

Óxido de samário	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	>99.5	n.d.	n.d.	n.d.

## 3.2 Procedimento Experimental

Visando atingir os objetivos propostos, foram estudadas três variáveis de processo: tempo de reação, temperatura de processamento e teor objetivado de samário. Foram adotados dois valores fixos para os teores

<sup>4</sup> INB – Indústrias Nucleares do Brasil

objetivados de samário e, três valores fixos para as demais variáveis, resultando num total de dezoito condições, descritas na Tabela 3.2.1, sendo que para cada uma destas condições foram realizados dois ensaios. Todos os outros parâmetros do processo foram mantidos constantes. Os ensaios foram agrupados de acordo com o tempo de processamento, temperatura de reação e teores objetivados de samário, e identificados de acordo com a Tabela 3.2.1.

**Tabela 3.2.1** – Condições dos ensaios de redução e a identificação adotada.

Ensaio Realizado		Ensaio		Repetição	
Teor de Sm (%):		34	41	34	41
Temperatura (°C):	Tempo (h):				
1100	2	TF01	TF19	TF02	TF20
	5	TF07	TF25	TF08	TF26
	24	TF13	TF31	TF14	TF32
1150	2	TF03	TF21	TF04	TF22
	5	TF09	TF27	TF10	TF28
	24	TF15	TF33	TF16	TF34
1200	2	TF05	TF23	TF06	TF24
	5	TF11	TF29	TF12	TF30
	24	TF17	TF35	TF18	TF36

Para a realização dos ensaios foram utilizados fornos resistentes de atmosfera controlada. A atmosfera para a realização dos ensaios deve ser controlada, pois o processo R-D envolve a redução de um óxido, sendo inapropriada a presença de atmosferas oxidantes, tais como o oxigênio, durante a realização dos ensaios. O processo de redução realizado é feito em atmosfera inerte de argônio ultrapuro. O argônio utilizado apresenta a seguinte composição, mostrada na Tabela 3.2.2:

**Tabela 3.2.2** – Composição química do argônio utilizado (ppm)<sup>5</sup>

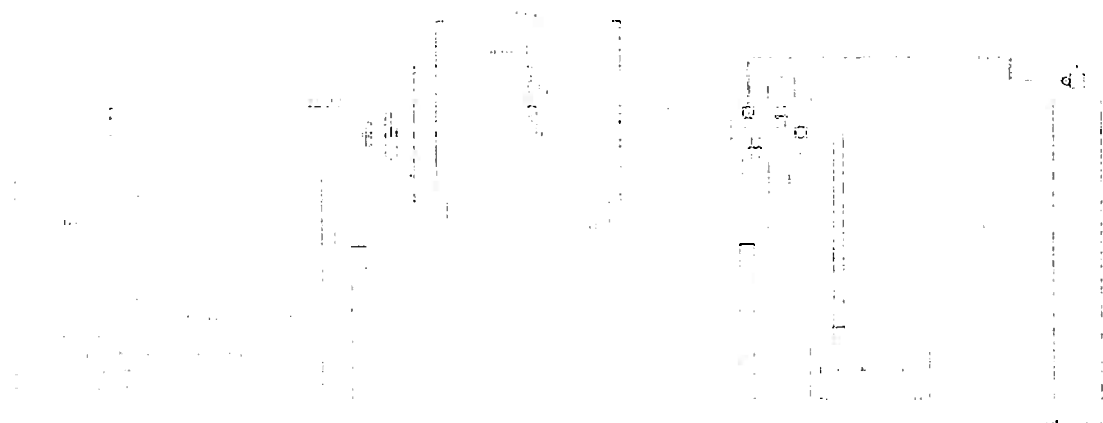
Argônio	Pureza (%)	THC	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub>
	> 99.999	< 0.5	< 2	< 1	< 3	< 0.5

Devido a limitações técnicas, foram utilizados dois fornos distintos para a prática dos ensaios, sendo um deles (FR01) exclusivamente utilizados para a realização de ensaios de vinte e quatro horas. O forno FR01 é um forno resistivo de atmosfera controlada Lindberg/Blue, modelo STF54453C de 240V de tensão de alimentação que opera em frequências de 50 ou 60 Hz, consumindo 29A. A potência máxima deste forno é de 6857W, chegando a uma temperatura máxima de 1773K (1500°C). Já o forno FR02 é um Lindberg/Blue, modelo STF54434C de 100V de tensão de alimentação, operando em frequências de 50 ou 60 Hz, consumindo 50A. A potência máxima deste forno é de 5000W, chegando a uma temperatura máxima de 1973K (1700°C). As câmaras (tubos) dos dois fornos utilizados são feitas de Inconel 600, e seus elementos resistivos de Supercanthal (MoSi<sub>2</sub>). Ambos os fornos apresentam uma haste para a movimentação do cadinho contendo a carga. A temperatura é controlada por dois termopares. O termopar de controle do forno fica em contato com os elementos resistivos e é do tipo B. Já o segundo termopar utilizado fica em contato com o cadinho onde está a carga a ser ensaiada, sendo do tipo K. Os aparatos experimentais utilizados consistem de câmaras de alto vácuo, com dispositivos para operação com gás inerte à pressão atmosférica, sistemas de refrigeração colocados em cada uma das extremidades do forno, sistemas de bombeamento compostos de bombas mecânicas com vazão de 8 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> e pressão mínima de 10<sup>-3</sup> Pa (FR01 e FR02).

---

<sup>5</sup> AIR LIQUIDE

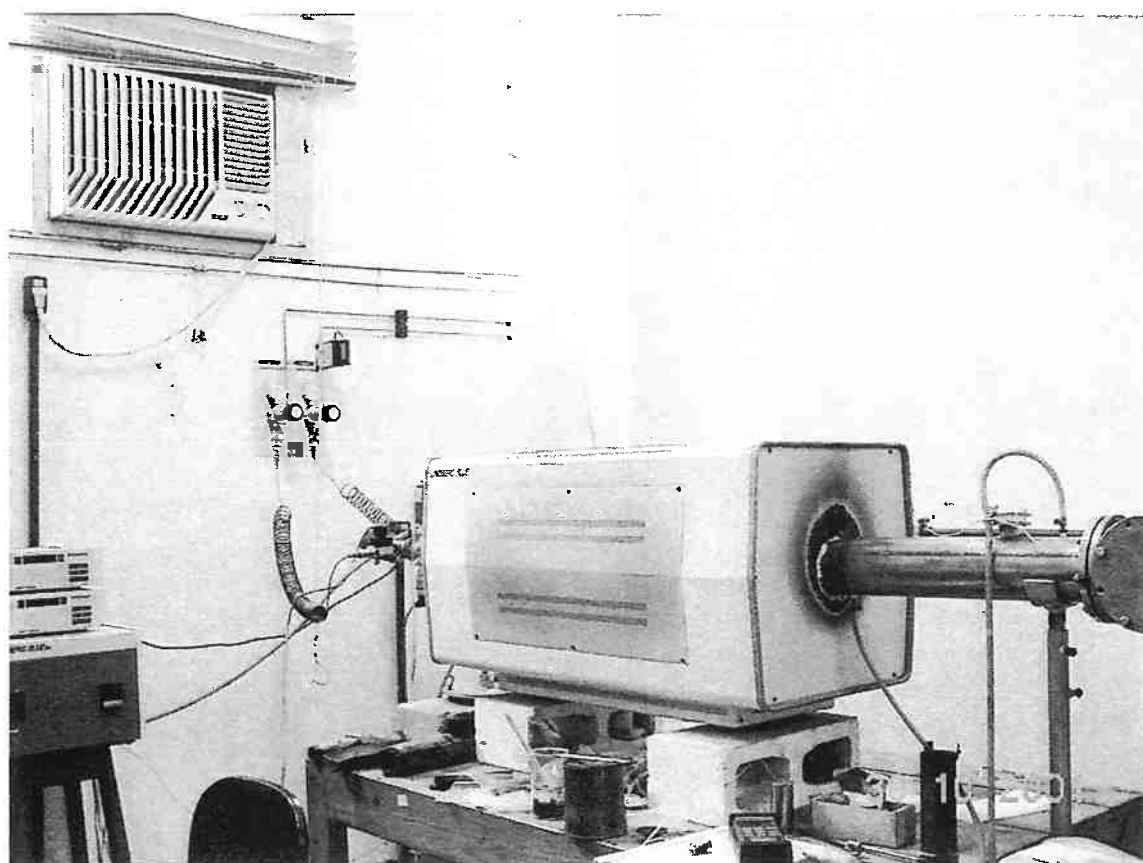
No forno FR01, está, acoplada à bomba mecânica uma bomba difusora de vazão  $1008 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  e pressão mínima de  $10^{-8} \text{ Pa}$ . A pressão de trabalho em ambos os fornos pode ser controlada por sensores Pirani (vácuo) e Membrana Capacitiva (pressão). Um esquema do aparato experimental utilizado para a realização dos ensaios de redução pode ser visto na Figura 3.2.1, mostrada a seguir:



**Figura 3.2.1** – Esquema do aparato experimental<sup>6</sup>.

Os fornos (FR01 e FR02) utilizados para a realização dos ensaios podem ser vistos respectivamente na Figura 3.2.2 e Figura 3.2.3.

<sup>6</sup> Unidades em milímetros. Fora de escala.

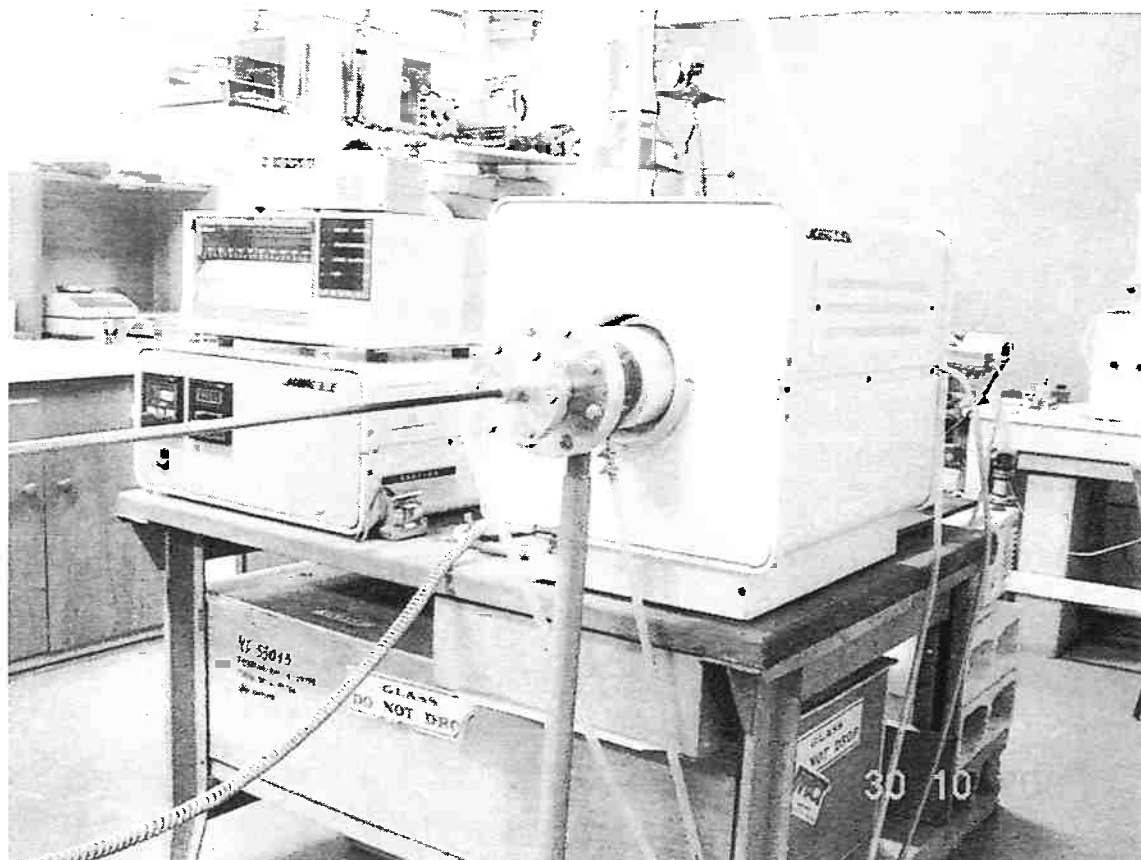


**Figura 3.2.2** – Fotografia do forno resistivo de atmosfera controlada – FR-01<sup>7</sup>.

---

<sup>7</sup> IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

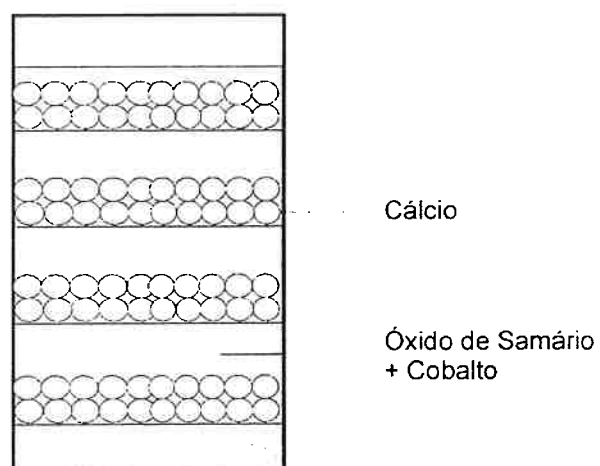




**Figura 3.2.3** – Fotografia do forno resistivo de atmosfera controlada – FR-02<sup>7</sup>.

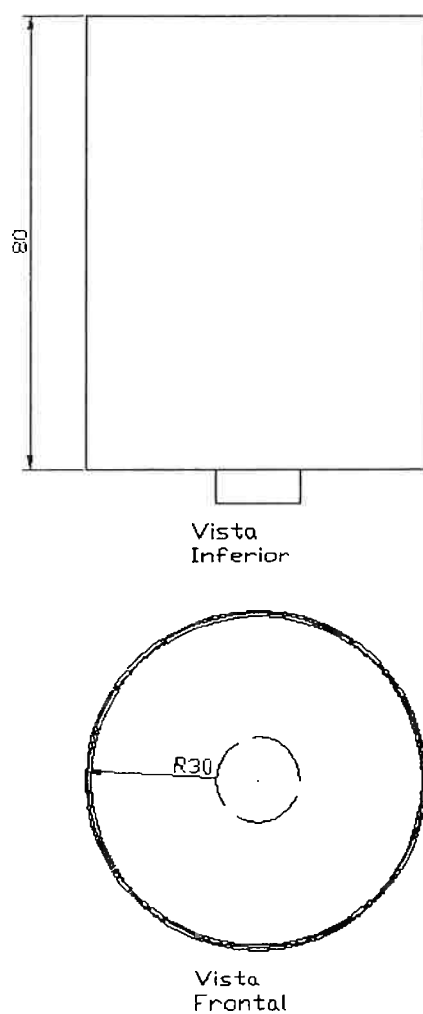
### **3.2.1 Preparação da Carga**

A técnica de preparação da carga nestes ensaios foi desenvolvida visando a obtenção de uma mistura homogênea das matérias-primas utilizadas. O óxido de samário e o cobalto foram misturados num moinho atritor durante vinte minutos com a finalidade de se obter uma mistura homogênea. Para a simples mistura dos reagentes a serem utilizados, não foram usadas as bolas do moinho. O cálcio foi colocado no cadinho em camadas, intercalando-se com a mistura obtida no moinho, possibilitando a redução de todo o óxido de samário presente na mistura. Podemos ver um esquema da disposição da carga no cadinho na Figura 3.2.4, mostrada a seguir:



**Figura 3.2.4-** Esquema do cadinho preenchido com as camadas de cálcio e a mistura de óxido de samário e cobalto.

O cadinho no qual os ensaios foram realizados pode ser visto na Figura 3.2.5, mostrada a seguir:



**Figura 3.2.5** – Desenho esquemático do cadinho utilizado nos ensaios de redução<sup>8</sup>.

As massas dos reagentes utilizados nos ensaios foram calculadas considerando-se 100% de pureza dos reagentes e um excesso de 30% de cálcio em relação ao estequiométrico. Podemos ver, na tabela mostrada a seguir, as massas dos reagentes para cada composição objetivada da liga.

---

<sup>8</sup> Dimensões em mm. Desenho fora de escala.

**Tabela 3.2.2** – Massas dos reagentes utilizados nos ensaios.

Composição Objetivada (%Sm)	Cobalto em pó (g)	Óxido de Samário (g)	Cálcio Metálico (g)	Massa Objetivada (g)
34.00	198.00	118.28	53.02	300.00
41.00	177.00	142.63	63.94	300.00

### 3.2.2 Procedimento de Redução

O cadinho é inicialmente colocado no interior do forno. A câmara do forno é evacuada durante quatro horas com bomba mecânica ou uma hora com bomba difusora. O forno é aquecido a 973 K (700°C) sob vácuo. Atingida essa temperatura, inicia-se a pressurização com argônio até 1,2 atm. Inicia-se um novo aquecimento a 1173 K (900°C). Após dez minutos a 1173 K, evacua-se o sistema durante cinco minutos para uma melhor distribuição do cálcio, que se encontra no estado líquido a essa temperatura. A evacuação da câmara fará com que o cálcio passe do estado líquido para o vapor, aumentando assim, a homogeneidade da sua distribuição na carga contida no cadinho. A câmara é então novamente pressurizada a 1,2 atm quando se reinicia o aquecimento do forno até a temperatura objetivada. Após o término do ciclo térmico, o sistema é evacuado e resfriado. O cadinho contendo a carga que foi ensaiada deve ser resfriado rapidamente afim de que a microestrutura de alta temperatura seja mantida. Caso o resfriamento seja lento, podemos ver claramente, no diagrama de fases SmCo mostrado na Figura 2.1.1, que pode ocorrer a decomposição da fase  $\text{SmCo}_5$  nas fases  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Como foi dito anteriormente, a existência dessa decomposição eutetóide ainda é discutida por diversos autores. No caso do diagrama de fases adotado, estamos levando em

consideração a existência dessa decomposição. Essa decomposição deve ser evitada, pois a fase 2-17 é prejudicial às características magnéticas do ímã.

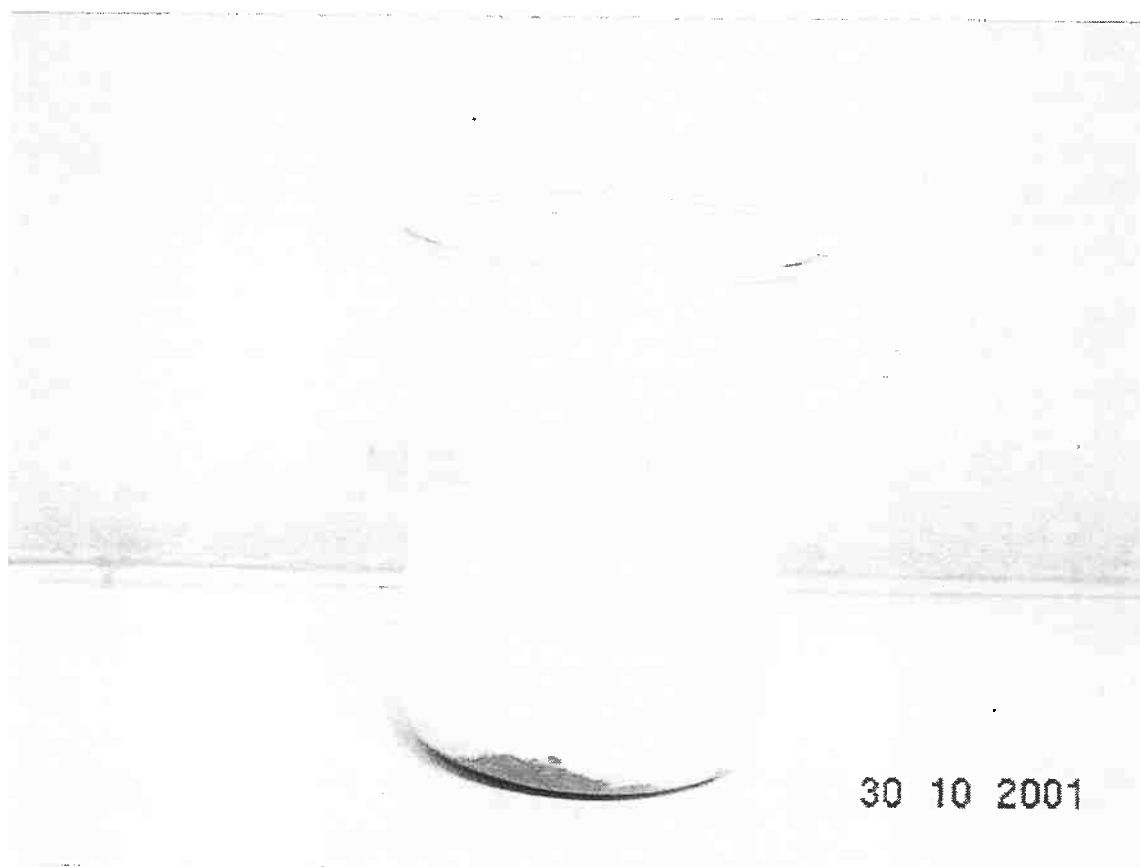
### 3.2.3 Separação dos Produtos da Reação

Para separar os produtos da reação (óxido de cálcio e pó de SmCo), o material é retirado do cadinho e colocado num béquer contendo 3 litros de água destilada. O material retirado do cadinho pode ser visto na Figura 3.2.6, antes de ser realizada a crepitação aquosa.



**Figura 3.2.6** – Fotografia do pó de SmCo após a realização do procedimento de redução-difusão<sup>7</sup>.

Esse material permanece no béquer contendo água destilada durante 24 horas no tratamento chamado de crepitação aquosa. Podemos ver a crepitação aquosa através da Figura 3.2.7, mostrada a seguir:



**Figura 3.2.7** – Fotografia da crepitação aquosa do pó de SmCo obtido nos ensaios<sup>7</sup>.

O pó resultante é lavado com 30 litros de água destilada e então lixiviado com uma solução aquosa de ácido acético a 15% durante 15 minutos, com agitação manual. A utilização de agitador magnético não foi possível devido às propriedades magnéticas da liga obtida. Após um novo enxágüe com 9 litros de água destilada, o pó é lavado com acetona e seco em vácuo.

### 3.2.4 Preparação para Análise

Após a secagem em vácuo do produto final do ensaio, o material coletado é separado em duas frações: o pó com diâmetro inferior a  $149\text{ }\mu\text{m}$  (passante em peneira com malha 100#) e pó com diâmetro superior a  $149\text{ }\mu\text{m}$ . Este procedimento visa separar o material que foi crepitado do material cuja separação foi ineficiente. Este procedimento deve ser realizado com o auxílio de um pincel para que o procedimento de peneiramento seja realmente eficiente, devido às propriedades magnéticas do pó obtido.

A fração do pó com diâmetro inferior a  $149\text{ }\mu\text{m}$  será utilizada para análise química de cálcio, oxigênio, samário, nitrogênio, carbono e, análise magnética utilizando os métodos do Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) e da Thermal Magnetic Analysis (TMA). A análise de samário será realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X. O cálcio será analisado por EAA<sup>9</sup> e o oxigênio e nitrogênio serão analisados através de fusão sob gás inerte. Esse material também será utilizado para a análise metalográfica da liga obtida durante o experimento. A fração do material com diâmetro maior que  $149\text{ }\mu\text{m}$  será guardada.

### 3.2.5 Análise Microestrutural

Os corpos de prova metalográficos, após terem sido lixados em lixa de SiC com grana de até 1000#, polidos com pasta de diamante até  $1\text{ }\mu\text{m}$ , foram atacados com nital 2%. Apenas para a amostra TF-01, foi feita, além da análise

através da microscopia óptica, uma análise no MEV<sup>10</sup>, onde foi possível a utilização da AED<sup>11</sup>. Essa foi a única amostra selecionada para essa análise, devido à facilidade de visualização dos campos de difusão e conseqüente identificação das fases.

Os intermetálicos formados podem ser identificados através de microscopia óptica, mediante ataque com nital e/ou ácido crômico. Os ataques utilizados permitem que as fases presentes no sistema SmCo possam ser diferenciadas, de acordo com a Tabela 3.2.3, mostrada a seguir:

**Tabela 3.2.3 – Ataques utilizados para ligas de SmCo<sup>[23]</sup>.**

<b>Condição/Ataque</b>					
<b>Fase</b>	<b>Sem Ataque</b>	<b>Sem Ataque, luz polarizada</b>	<b>Ácido Crômico</b>	<b>Nital</b>	<b>Nital levemente atacado, ou sob óleo (na objetiva)</b>
<i>Matriz (1:5)</i>	-	-	<b>Branco</b>	<b>Alaranjado, Azul escuro</b>	<b>Branco</b>
<i>(2:7)</i>	-	-	<b>Amarelo-alaranjado</b>	<b>Azul-claro</b>	<b>Amarelo-claro</b>
<i>(2:17)</i>	-	-	<b>Branco</b>	<b>Branco</b>	<b>Branco</b>

As frações volumétricas dos intermetálicos formados, escopo deste trabalho, podem ser analisadas com o auxílio de um analisador de imagens, ou simplesmente através de microscópio óptico, de acordo com a norma ASTM E-562<sup>[52]</sup>.

A avaliação das frações volumétricas das fases deletérias presentes na liga SmCo foi realizada utilizando-se uma grade de 20x20. Foram contados os

<sup>9</sup> EAA – Espectrometria por Absorção Atômica

<sup>10</sup> MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.



interceptos em 9 campos distintos. Para cada campo analisado foram realizadas duas contagens, sendo uma delas do pó da liga no baquelite e a outra das fases indesejáveis, presentes nas partículas da liga obtida.

---

<sup>11</sup> AED – Análise de Energia Dispersiva

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Fases do Sistema Sm-Co

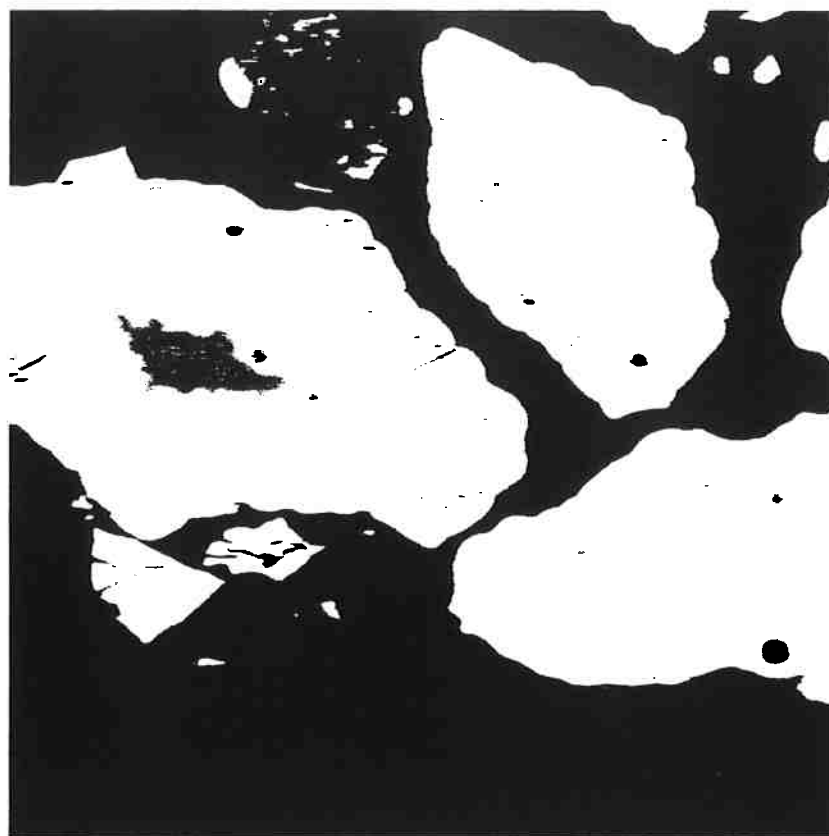
Até hoje, resta sobre o sistema SmCo, a dúvida em relação à instabilidade de alguns intermetálicos. O diagrama de fases desse sistema, que teve sua última revisão feita em 1993, por GE<sup>[14]</sup>, como foi visto na Figura 2.1.1, apresenta as fases e suas possíveis composições químicas, como pode ser visto na , mostrada a seguir.

**Tabela 4.1.1** – Composições das fases na região rica em Co do sistema SmCo<sup>[14]</sup>.

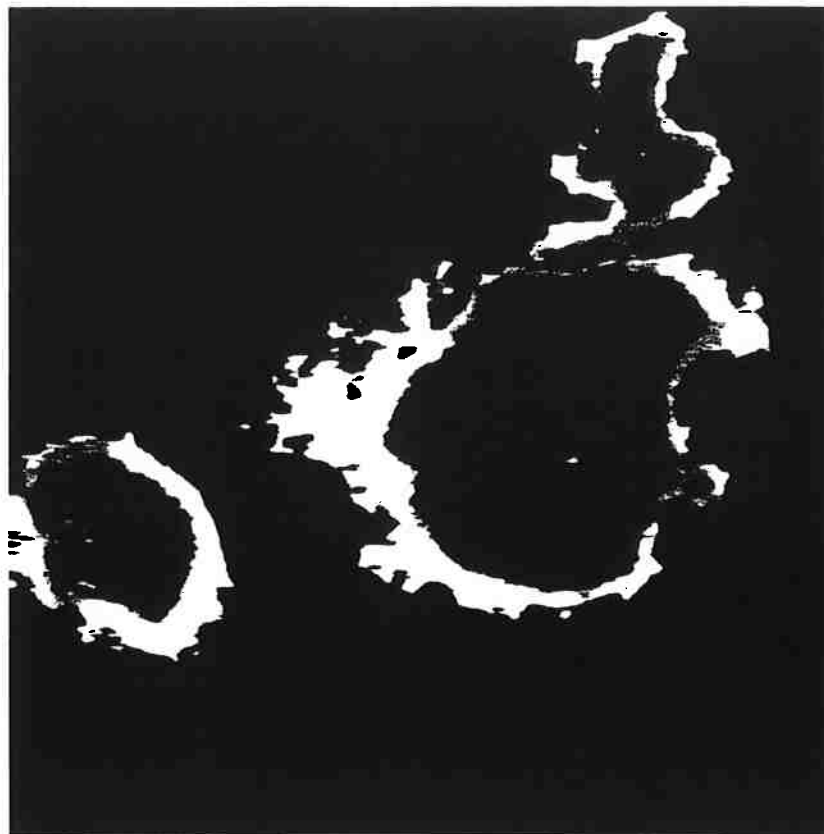
Fase	% Mínima de Sm	% Máxima de Sm	% at Mínima de Sm	% at Máxima de Sm
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	23.0	26.7	10.5	11.1
SmCo <sub>5</sub>	31.0	35.1	15.2	17.5
Sm <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	40.1		20.8	
Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	42.1		22.2	
SmCo <sub>3</sub>	46.0		25	
SmCo <sub>2</sub>	56.0		33.3	

Os materiais produzidos e analisados neste trabalho foram caracterizados de acordo com a metodologia descrita nos itens 3.2.4 e 3.2.5.

A análise da amostra TF-01 através da AED apresentou resultados coerentes com a Tabela 4.1.1, que consta da literatura. De acordo com as análises efetuadas, pode-se ainda ter uma idéia da aparência dos intermetálicos formados no MEV. A Figura 4.1.1 mostrada abaixo, representa as diversas fases do sistema, identificadas através de AED.



**Figura 4.1.1** – Fotografia da amostra TF-01, tirada através do MEV. Pode-se ver claramente as diferentes fases formadas. Na partícula à esquerda, a região central, mais escura é Co não reagido; A região adjacente é a fase 2:17 e na região mais externa a fase 1:5. Na partícula à direita, apenas 2:17 rodeada por 1:5. Esses resultados foram obtidos através de AED.



**Figura 4.1.2** – Fotografia do TF-01 tirada através do MEV. Essa região diferente da região mostrada na Figura 4.1.1, mostra outra fase, de acordo com a análise feita por AED.

Visando uma maior facilidade de identificação das regiões individuais mostradas na Figura 4.1.1 e Figura 4.1.2, as regiões vistas foram identificadas de acordo com suas aparências, de acordo com a

**Tabela 4.1.2** – Identificação das regiões com diferentes aparências, mostradas nas figuras 4.1.1 e 4.1.2.

Fase	Aparência da região
Fase 1	Região clara, partícula à direita Figura 4.1.1
Fase 2	Região mais escura, partícula à direita Figura 4.1.1
Fase 3	Região clara, partícula à esquerda Figura 4.1.1
Fase 4	Região intermediária, partícula à esquerda Figura 4.1.1
Fase 5	Região central, partícula à esquerda Figura 4.1.1
Fase 6	Região clara, partícula à esquerda Figura 4.1.2

Através do método de identificação adotado para cada uma das regiões mostradas nas figuras 4.1.1 e 4.1.2, pudemos comparar os resultados obtidos através de AED com os dados das composições químicas típicas de cada uma das fases do sistema Sm-Co encontradas na literatura<sup>[14]</sup>. Os resultados obtidos foram tabelados para uma maior facilidade de comparação. A Tabela 4.1.3, contendo os resultados dessa comparação pode ser vista a seguir.

**Tabela 4.1.3** – Comparação das composições químicas típicas das fases presentes no sistema SmCo da literatura existente (metade esquerda da tabela) com os resultados obtidos através de AED (metade direita da tabela).

Fase	% Mínima de Sm	% Máxima de Sm	Fase	% Sm Medida	$\sigma$
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	23.0	26.7	Fase 1	34.63	0.97
SmCo <sub>5</sub>	31.0	35.1	Fase 2	25.67	0.75
Sm <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	40.1		Fase 3	33.51	0.92
Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	42.1		Fase 4	23.74	0.86
SmCo <sub>3</sub>	46.0		Fase 5	0.01	0.76
SmCo <sub>2</sub>	56.0		Fase 6	57.34	0.80

Pode-se perceber que as composições obtidas através de AED para as fases 1 a 5 estão de acordo com os dados presentes na literatura a respeito do sistema SmCo. Já no caso da fase 6, a porcentagem em massa de Sm obtida foi um pouco superior que os dados da literatura. Considerando-se os erros cometidos nas medidas, pode-se dizer que se trata da fase de proporção SmCo<sub>2</sub>. Como os objetivos deste trabalho visam identificar e controlar a presença e evolução das fases mais comumente encontradas no sistema SmCo, (1:5, 2:7, 2:17 e Co), podemos considerar os resultados obtidos por AED satisfatórios nesse aspecto. As condições em que a amostra TF-01 foi preparada (34% Sm, 1100°C, 2h) visam a formação predominante de fase 1:5. Daí a inexistência da fase 2:7, encontrada na liga aditiva (42%Sm) e não da principal (34%Sm).

## 4.2 Análise Química dos Pós Obtidos

Como o processo R-D foi realizado utilizando-se cálcio metálico com redutor, os pós obtidos apresentam cal que deve ser separada da liga de SmCo desejada. Para tanto, como foi descrito no item 3.2.3, os produtos das reações envolvidas no processo serão separados através de crepitação aquosa, lavagem, lixiviação com ácido acético diluído e secagem. Estas etapas do procedimento adotado devem apresentar elevada reprodutibilidade, evitando-se assim a introdução de novas variáveis nos procedimentos utilizados.

O material obtido através dos ensaios de redução-difusão foi analisado quimicamente através de espectrometria de raios-X, utilizando como padrões as ligas produzidas no IPT e no exterior, previamente analisadas por ICP<sup>12</sup>. Dentre os padrões existentes no IPT, existem mais padrões para 34,2% Sm que para a liga aditiva de 43,3% Sm. Isso torna a confiabilidade dos resultados obtidos para concentrações maiores de Sm ainda mais limitada.

Os resultados obtidos através da análise química mencionada acima podem ser vistos na Tabela 4.2.1, mostrada a seguir.

---

<sup>12</sup> ICP – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

**Tabela 4.2.1** – Composição química dos materiais obtidos nos ensaios realizados<sup>13</sup>. Pode-se ver também, as condições em que cada ensaio foi realizado, segundo a nomenclatura adotada na Tabela 3.2.1.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Sm Objetivado (%)	Sm (%)	C (%)	Ca (ppm)	O (ppm)	N (ppm)	Sm <sub>ef.</sub> (%)
TF01	1100	2	34	33.60	0.021	2500	1386	45	33.57
TF02	1100	2	34	34.70	0.027	2500	2742	36	34.16
TF03	1150	2	34	32.10	0.029	2300	2291	69	31.66
TF04	1150	2	34	31.80	0.061	5300	4618	70	31.03
TF05	1200	2	34	34.60	0.032	3000	2037	89	34.43
TF06	1200	2	34	31.60	0.131	4300	9682	229	28.43
TF07	1100	5	34	33.70	0.028	2600	3943	47	32.69
TF08	1100	5	34	27.90	0.033	3300	1940	157	27.76
TF09	1150	5	34	35.70	0.012	2300	1207	69	35.71
TF10	1150	5	34	34.20	0.042	3200	1939	135	34.10
TF11	1200	5	34	34.70	0.027	2500	2830	95	34.13
TF12	1200	5	34	39.40	0.087	2600	1395	203	39.42
TF13	1100	24	34	33.10	0.024	2500	1159	84	33.15
TF14	1100	24	34	32.30	0.059	3900	3704	105	31.62
TF15	1150	24	34	31.40	0.028	1500	1042	17	31.29
TF16	1150	24	34	33.90	0.041	2700	1384	64	33.91
TF17	1200	24	34	32.50	0.030	1700	2209	39	31.97
TF18	1200	24	34	20.30	0.039	2500	1259	123	20.25
TF19	1100	2	41	40.10	0.023	2600	1804	203	39.99
TF20	1100	2	41	39.30	0.026	2000	1404	58	39.20
TF21	1150	2	41	39.40	0.021	2300	2177	956	39.09
TF22	1150	2	41	37.90	0.076	4800	2949	128	37.79
TF23	1200	2	41	39.10	0.019	2000	2780	1847	38.52
TF24	1200	2	41	24.60	0.150	4200	5442	261	23.01
TF25	1100	5	41	39.00	0.024	2600	1997	1051	38.81
TF26	1100	5	41	39.40	0.056	3100	1905	163	39.34
TF27	1150	5	41	40.20	0.026	2520	2627	47	39.79
TF28	1150	5	41	36.90	0.056	2700	1431	111	36.91
TF29	1200	5	41	40.50	0.025	2500	981	17	40.65
TF30	1200	5	41	31.80	0.047	2400	2047	159	31.47
TF31	1100	24	41	38.90	0.028	2500	1100	37	39.00
TF32	1100	24	41	37.90	0.120	3100	3690	259	37.19
TF33	1150	24	41	40.20	0.039	2700	1306	42	40.28
TF34	1150	24	41	31.70	0.070	2600	1453	127	31.65
TF35	1200	24	41	40.00	0.033	2200	1885	69	39.78
TF36	1200	24	41	34.30	0.057	2700	1594	103	34.23

A observação da Tabela 4.2.1 permite observar a homogeneidade dos resultados obtidos. Como pode ser visto, apenas alguns dos 36 ensaios realizados apresentaram composições químicas muito discrepantes. Essas discrepâncias podem ser devidas à possível oxidação dos pós obtidos nos experimentos. Alguns dos resultados obtidos revelaram um controle não muito

$$^{13} \%Sm_{ef.} = \frac{\%Sm - \left[ \left( \frac{\%O}{M_O} - \frac{\%Ca}{M_{Ca}} \right) \cdot \frac{2}{3} M_{Sm} \right]}{\%Sm - \left[ \left( \frac{\%O}{M_O} - \frac{\%Ca}{M_{Ca}} \right) \cdot \frac{2}{3} M_{Sm} \right] + (100 - \%Sm - \%O - \%Ca)}$$

rigoroso quanto à reprodutibilidade dos procedimentos adotados para a crepitação, lavagem e lixiviação. Os ensaios que apresentaram simultaneamente teores elevados de nitrogênio, oxigênio, cálcio e carbono, sugerem problemas resultantes da etapa de separação dos produtos obtidos. Esse caso pode ser observado nas amostras TF-04, TF-05, TF-14, TF-22 e TF-24. Com exceção destes ensaios, pode-se dizer que os procedimentos adotados para a separação dos produtos da reação apresentaram boa reprodutibilidade.

Em todos os ensaios realizados, a porcentagem em massa passante na peneira de malha 100# foi superior a 95%, o que indica a homogeneidade do procedimento adotado. Esse resultado pode ser considerado válido para a constatação de que a separação dos produtos das reações foi eficaz.

#### **4.3 Análise Física dos Pós Obtidos**

A análise das propriedades físicas dos pós obtidos foi realizada do ponto de vista magnético. Como a liga obtida apresenta aplicações magnéticas, apenas este tipo de abordagem foi feita para a avaliação dos resultados. O método utilizado para a determinação da fração volumétrica, descrito no item 3.2.5 foi utilizado, levando-se em consideração que todas as partículas apresentam forma aproximadamente esférica e tamanho médio semelhante. Os resultados obtidos para as propriedades magnéticas do pó obtido, bem com as frações volumétricas determinadas podem ser vistas na Tabela 4.3.1, mostrada a seguir.



**Tabela 4.3.1** – Resultados das medidas de propriedades magnéticas, medidas de frações volumétricas e condições de realização de cada ensaio.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Sm Objetivado (%)	Sm <sub>ef</sub> (%)	Fração Volumétrica (%)	Momento (emu/g)	Coercividade (kOe)
TF01	1100	2	34	33.57	8.40	54.63	2.62
TF02	1100	2	34	34.16	8.03	51.19	2.59
TF03	1150	2	34	31.66	14.73	54.69	1.63
TF04	1150	2	34	31.03	11.58	52.98	1.90
TF05	1200	2	34	34.43	12.31	49.73	1.52
TF06	1200	2	34	28.43	9.54	57.47	1.03
TF07	1100	5	34	32.69	15.90	60.75	2.43
TF08	1100	5	34	27.76	8.62	49.22	1.98
TF09	1150	5	34	35.71	0.88	45.50	3.30
TF10	1150	5	34	34.10	4.34	51.35	2.46
TF11	1200	5	34	34.13	8.64	55.00	1.00
TF12	1200	5	34	38.92	2.11	38.41	3.17
TF13	1100	24	34	33.15	4.50	51.00	1.30
TF14	1100	24	34	31.62	4.74	52.73	1.54
TF15	1150	24	34	31.29	3.23	48.30	2.50
TF16	1150	24	34	33.37	2.35	52.06	2.35
TF17	1200	24	34	31.97	1.96	52.31	1.13
TF18	1200	24	34	19.69	0.87	49.44	1.91
TF19	1100	2	41	39.99	2.18	34.50	3.90
TF20	1100	2	41	39.20	1.00	33.90	4.70
TF21	1150	2	41	39.09	3.72	38.50	4.20
TF22	1150	2	41	37.79	4.68	35.94	3.93
TF23	1200	2	41	38.52	7.48	42.60	2.60
TF24	1200	2	41	23.01	19.25	74.68	0.54
TF25	1100	5	41	38.81	3.54	38.40	3.10
TF26	1100	5	41	39.34	4.56	29.21	5.28
TF27	1150	5	41	39.79	4.17	36.00	4.20
TF28	1150	5	41	36.91	2.08	31.73	4.86
TF29	1200	5	41	40.65	0.00	36.30	3.00
TF30	1200	5	41	30.98	8.04	52.27	2.20
TF31	1100	24	41	39.00	3.12	37.30	3.20
TF32	1100	24	41	37.19	3.69	37.46	4.38
TF33	1150	24	41	40.28	1.10	36.00	4.60
TF34	1150	24	41	31.12	2.35	35.51	4.95
TF35	1200	24	41	39.78	1.30	36.50	4.00
TF36	1200	24	41	33.69	1.48	38.63	3.37

A observação da Tabela 4.3.1 mostrada acima mostra uma relação clara entre as propriedades magnéticas dos pós obtidos e os outros dados apresentados nessa tabela. Os resultados das análises magnéticas apresentados referem-se apenas aos ensaios realizados em MAV<sup>14</sup>. Os resultados das propriedades magnéticas parecem estar relacionados com os teores objetivados de Sm, com os teores de samário efetivo, e com as frações

volumétricas das fases. Os pós de composição próxima da composição da liga denominada aditiva apresentaram valores de coercividade maiores que os pós de composição próxima da liga principal. Já em relação aos momentos magnéticos apresentados, as ligas de menor teor de Sm objetivado apresentaram valores mais elevados para essa propriedade magnética.

Os ensaios de composição objetivada 34% Sm em liga apresentaram frações volumétricas das fases 2:17 e Co metálico maiores que os ensaios de composição objetivada de 41 % Sm. Podemos, através da observação deste fato, compreender a relação entre a fração volumétrica da fase 2:17 e a coercividade. A fase 2:17 apresenta valores para o campo de anisotropia magnetocristalina menores que as fases 1:5 e 2:7. Como o campo de anisotropia magnetocristalina está diretamente relacionado com a coercividade, era de se esperar que frações volumétricas maiores de 2:17 resultassem em valores menores de coercividades, como pode ser visto na Tabela 4.3.1, mostrada acima. Alguns valores das propriedades magnéticas mencionadas podem ser observados na Tabela 4.3.2 mostrada a seguir, a título de ilustração.

**Tabela 4.3.2** – Propriedades dos compostos do sistema Sm-Co<sup>[23]</sup>.

Composto	Magnetização de Saturação (kG)	Campo de Anisotropia Magnetocristalina (kOe)	T <sub>c</sub> (°C)	BH <sub>max</sub> (MGOe)
Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	7.9	>200	477	-
SmCo <sub>5</sub>	11.2	250-400	727	32.5
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	12.5	65	920	39.0

Essa tabela permite compreender a influência da fase 2:17 na anisotropia magnetocristalina e, portanto na coercividade. Essa influência pode

---

<sup>14</sup> MAV – Magnetômetro de Amostra Vibrante

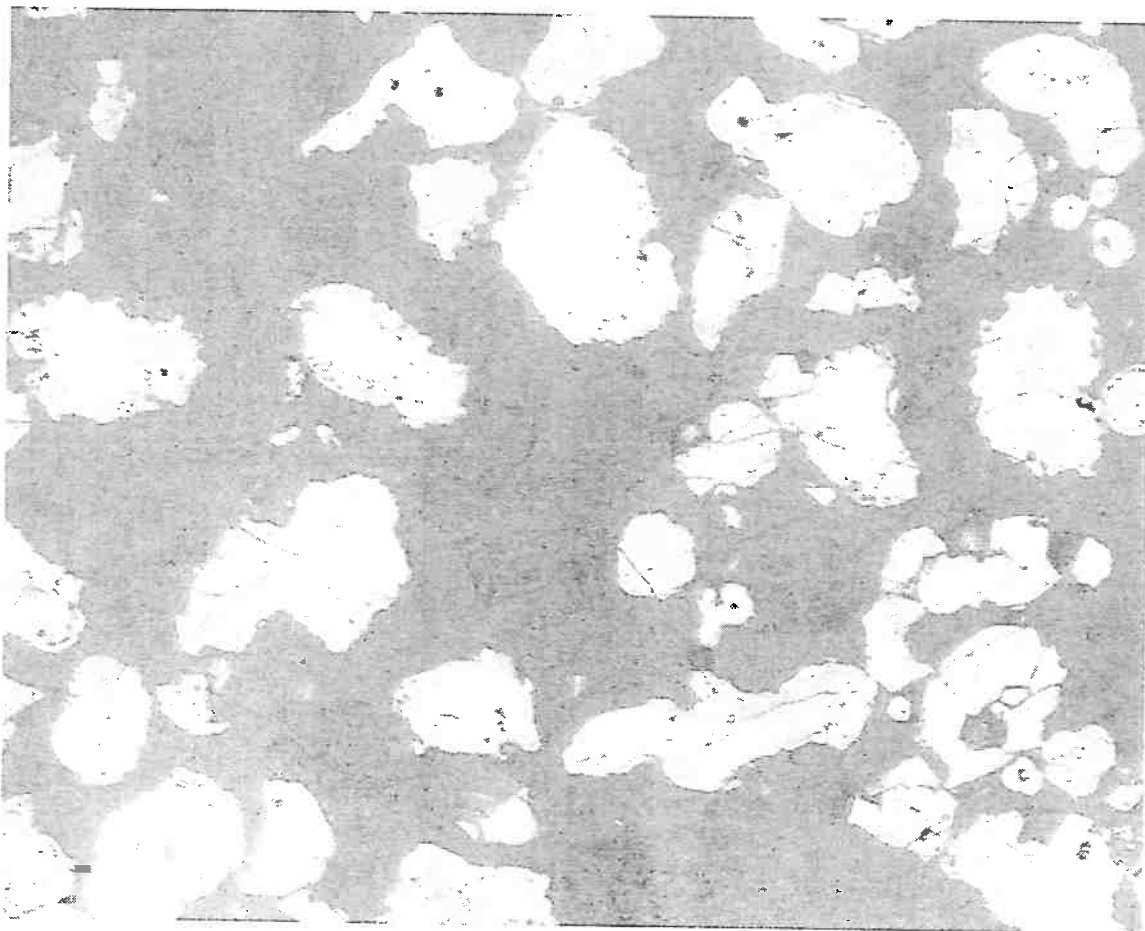
ser claramente demonstrada através da observação dos resultados obtidos para as propriedades magnéticas da liga produzida. No caso do ensaio TF-24, o elevado momento magnético em contraste com a baixa coercividade ilustram o efeito da elevada fração volumétrica da fase 2:17 em sua microestrutura. Conforme já foi explicado, o aumento da quantidade dessa fase pode acarretar valores de coercividade mais baixos que o esperado.

#### **4.4 Caracterização Microestrutural dos Pós Obtidos**

##### **4.4.1 Ensaaios Com 34% Sm**

###### **4.4.1.1 Ensaaios Realizados a 1373K (1100°C) / 2 horas**

Os ensaios realizados nessas condições apresentaram campos de difusão bem visíveis. Os resultados obtidos para esses ensaios permitem a observação da formação das camadas das diferentes fases do sistema SmCo, durante a sua formação. Podemos perceber também que a taxa de sinterização foi menor nesses ensaios que nos ensaios de tempo de duração mais longos. Conforme já foi dito, apenas a amostras TF-01 foi levada para análise em MEV, sendo possível a identificação das diversas fases do sistema através de AED. A observação da Figura 4.4.1 mostrada a seguir, permite perceber as diferenças de cores das fases formadas através do ataque com nital.

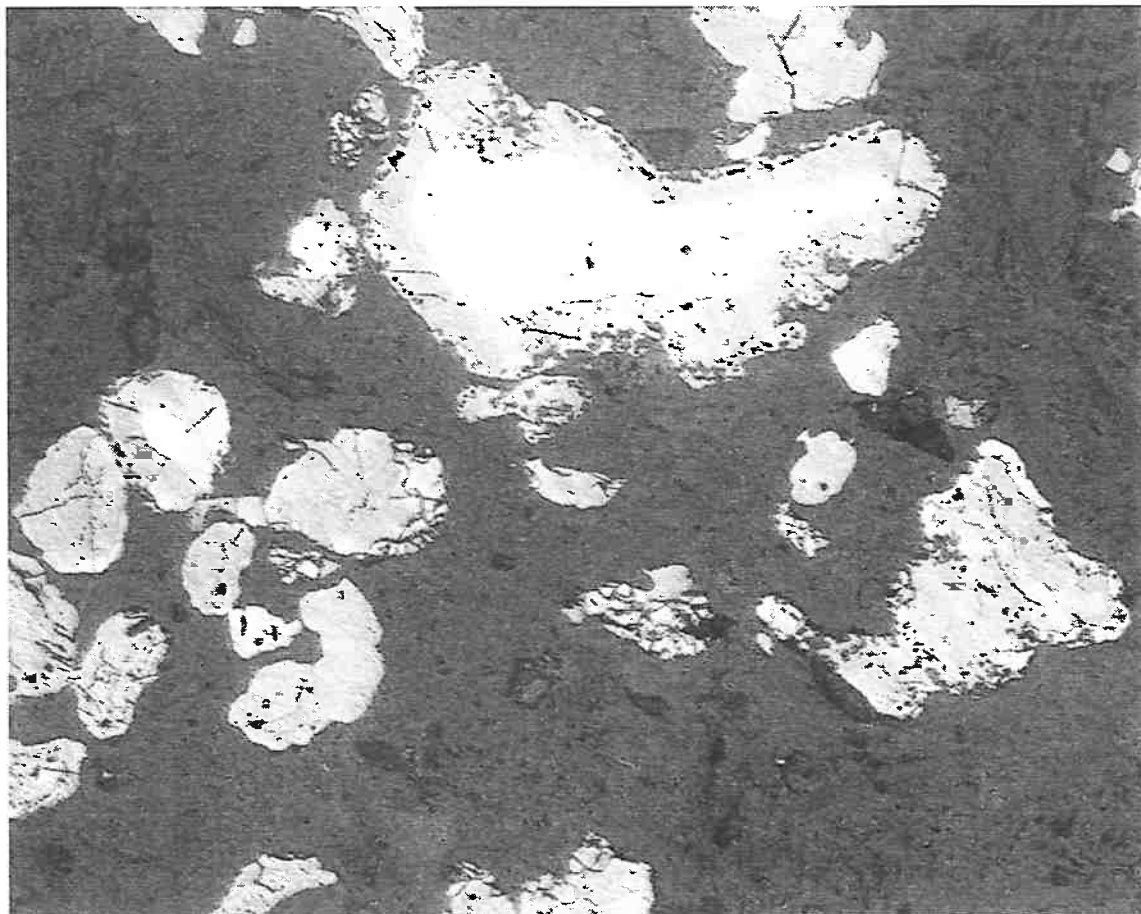


**Figura 4.4.1** – Micrografia do material obtido no ensaio TF-01 (34% Sm / 1100°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).

A Figura 4.4.1, permite a observação da validade do modelo proposto na Figura 2.5.3 para a incorporação do Sm ao Co. Pode-se ver claramente o núcleo de cobalto não-reagido, sendo envolto pelas fases 2:17 e 1:5. A consideração feita a respeito da geometria aproximadamente esférica das partículas da liga pode ser vista através da Figura 4.4.1, mostrada acima.

A presença do núcleo de cobalto não-reagido no centro de algumas partículas presentes nesta figura deve ser explicada pela falta de Sm em torno da partícula de Co, durante a realização do ensaio. O tempo de redução

também pode ser um fator de grande influência nesse aspecto. Para tempos mais longos pode-se ter uma difusão mais completa.



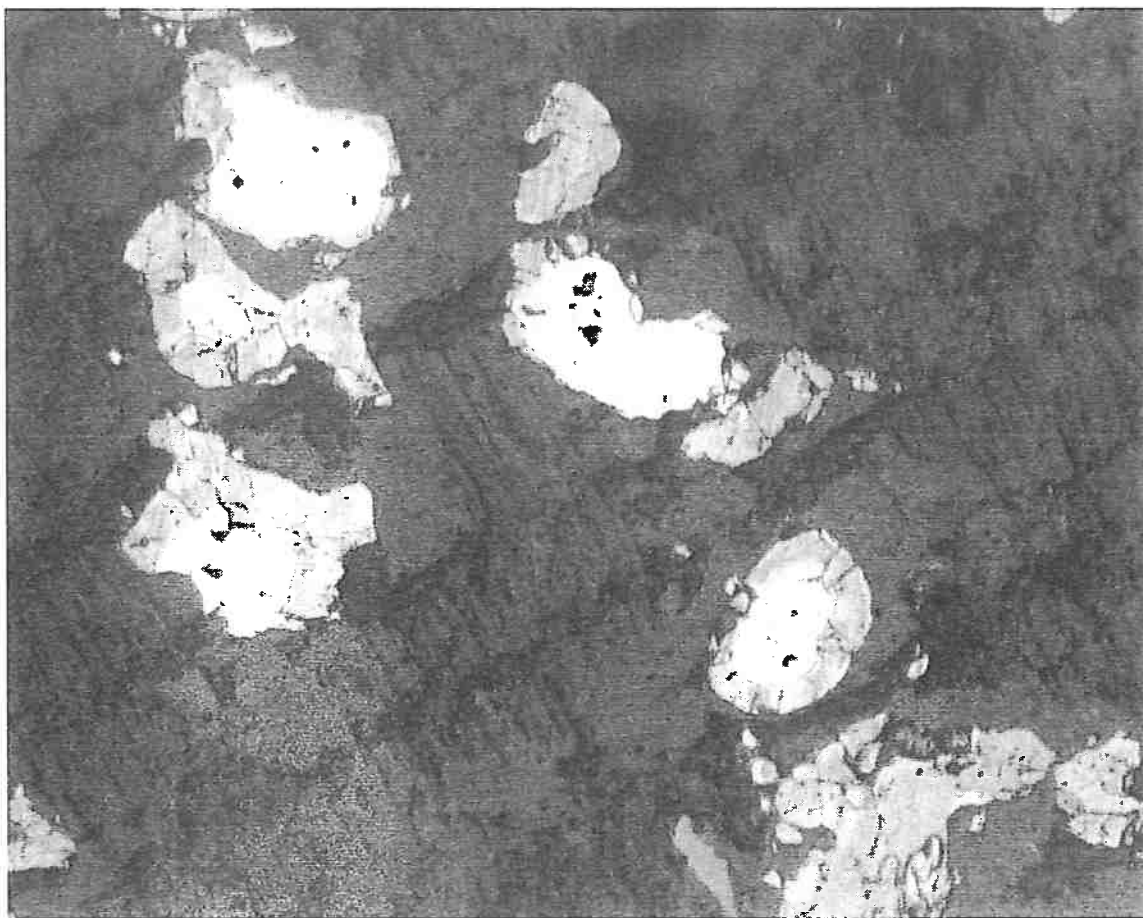
**Figura 4.4.2** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-02 (34% Sm / 1100°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).

O aspecto geral do material obtido neste ensaio assemelha-se com os resultados obtidos no TF-01. Existe uma diferença nas cores presentes nessa micrografia, devido ao ataque de nital utilizado. As colorações observadas podem ser vistas e estão de acordo com a Tabela 3.2.3, onde são citados os ataques utilizados para as ligas do sistema SmCo e as respectivas cores observadas. Pode-se ver também a presença de partículas homogêneas de

1:5, sem a presença das duas fases deletérias às propriedades magnéticas da liga (2:17 e Co). Pode-se notar ainda, a ocorrência de oxidação na partícula grande mostrada na Figura 4.4.2. Os poros presentes na camada mais externa da partícula são evidências de oxidação.

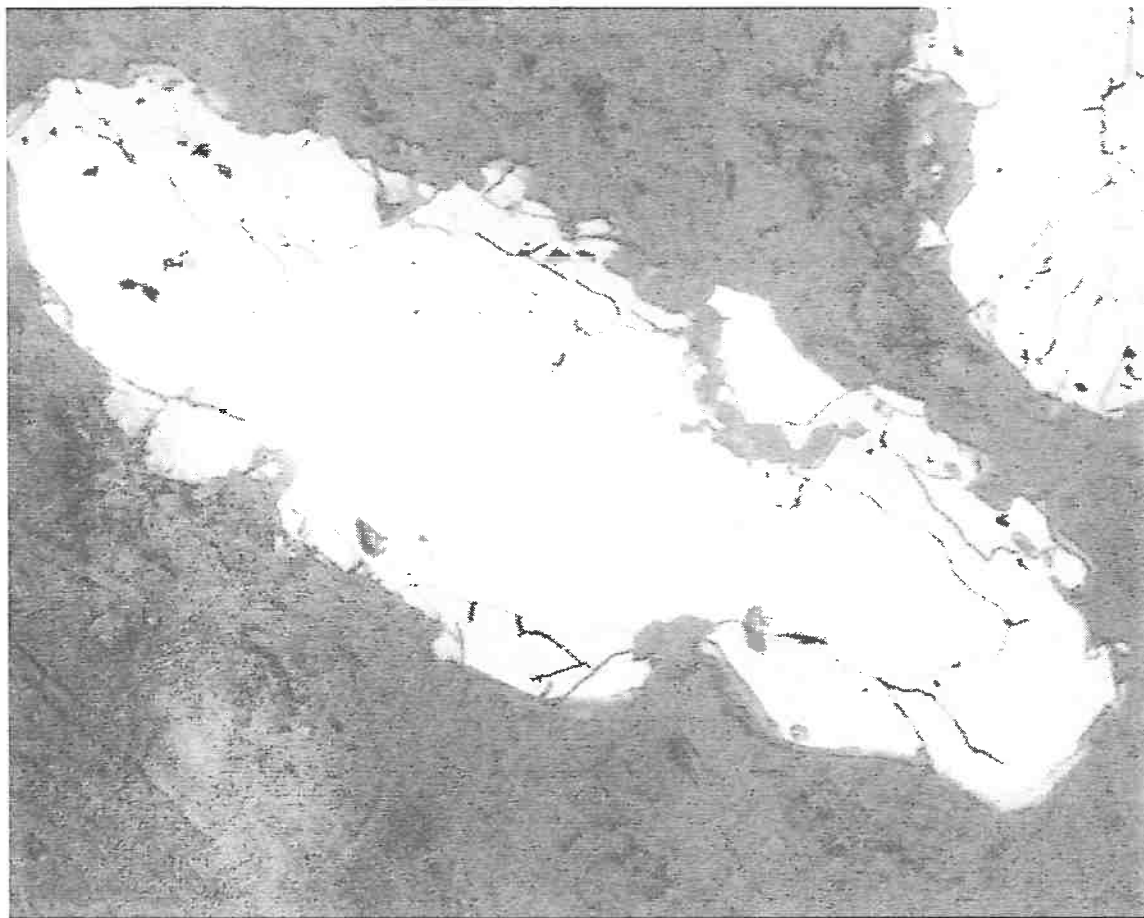
#### **4.4.1.2 Ensaios Realizados a 1423K (1150°C) / 2 horas**

A microestrutura observada nos ensaios nestas condições se assemelha muito com os resultados obtidos nas condições anteriores. Esse fato está relacionado ao fato de que a temperatura não apresenta grandes influências nos resultados obtidos. Como a difusão é um processo lento, o tempo deve apresentar maiores influências nos resultados obtidos. Pode-se ver, através da Figura 4.4.3, mostrada a seguir, a presença dos campos de difusão mencionados anteriormente.



**Figura 4.4.3** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-03 (34% Sm / 1150°C/ 2h). Observar a presença de duas fases: amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom (ou alaranjado):  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).

As fases de coloração amarelada correspondem ao 2:17, devido à presença de trincas nessas fases. Como o Co é dúctil, a presença de trincas pode ser utilizada para a sua diferenciação do 2:17. Quanto às outras fases presentes, pode-se ver apenas a fase 1:5, de coloração marrom e azul.



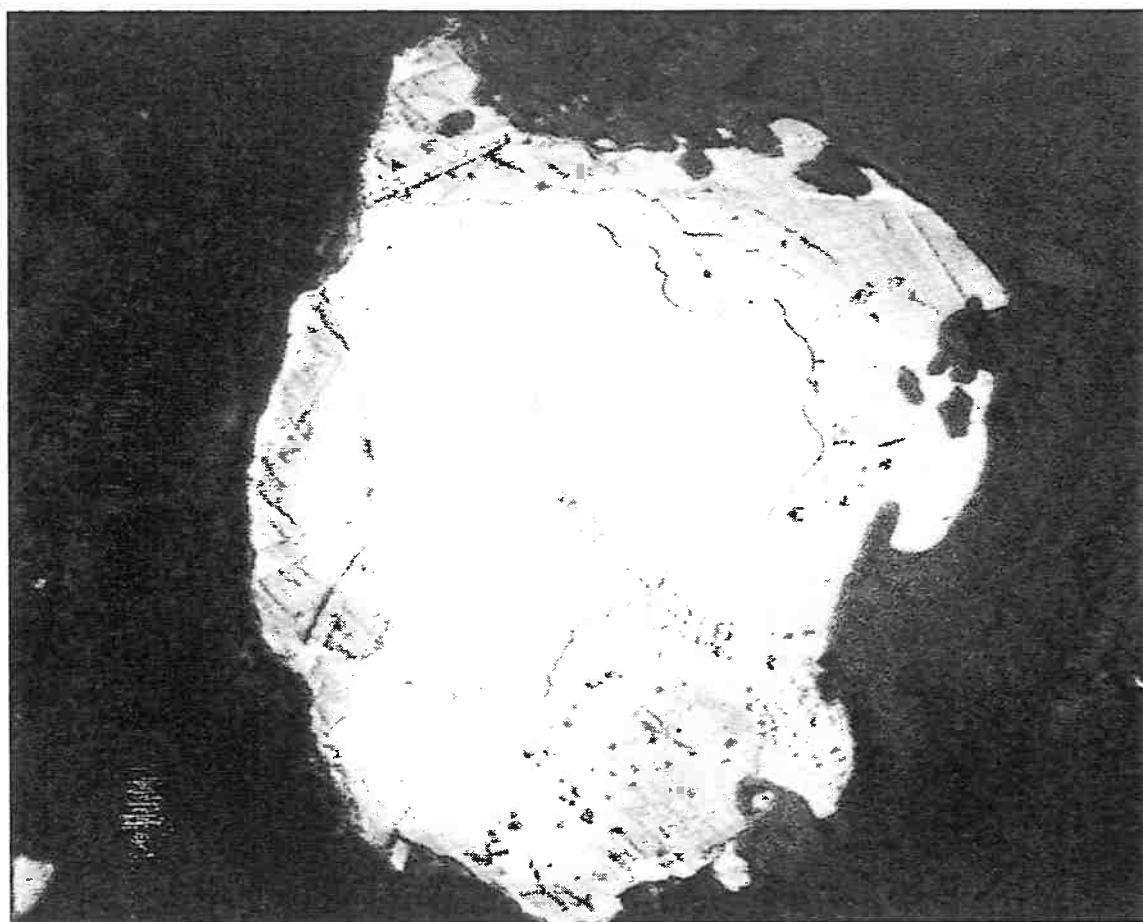
**Figura 4.4.4** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-04 (34% Sm / 1150°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (1130x).

A Figura 4.4.4 permite ver claramente a presença das três fases do sistema. O cobalto, no interior da partícula, cercado por 2:17, que por sua vez está cercado por 1:5. Como as fases apresentam composição química distinta, pode-se ver ainda as diferenças de relevo, reveladas pelo ataque químico utilizado. Nota-se ainda a presença de poros, resultante de oxidação. A quantidade de poros nesta figura é muito menor que a sua quantidade na Figura 4.4.2.



#### 4.4.1.3 Ensaios Realizados a 1473K (1200°C) / 2 horas

Os resultados obtidos nestes dois ensaios, como apenas a temperatura variou, ainda se apresentam semelhantes aos ensaios anteriores. Podemos ver, através da Figura 4.4.5, a presença nítida do campo de difusão, mostrando a existência das fases indesejáveis na liga.



**Figura 4.4.5** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-05 (34% Sm / 1200°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (1130x).

A Figura 4.4.5 mostra o detalhe de uma partícula, ainda com as características observadas nos ensaios realizados a temperaturas inferiores, mas durante o mesmo tempo de redução. Pode-se ver a presença de poros,

resultantes da oxidação. Para a fabricação dos ímãs, seria interessante a diminuição da presença das fases de coloração branca e amarelada, vistas na figura acima.

Na Figura 4.4.6, mostrada a seguir, podemos ver que a microestrutura ainda se apresenta de forma semelhante.

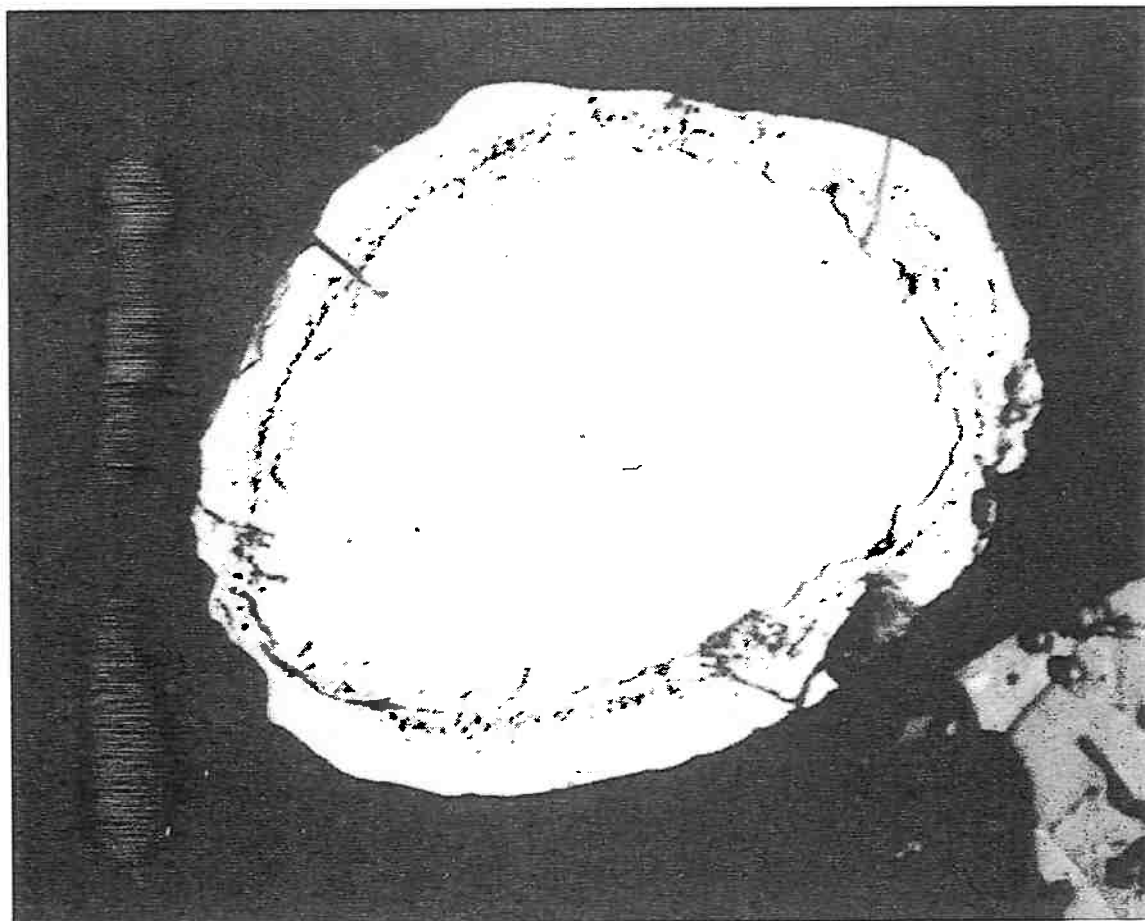


**Figura 4.4.6** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-06 (34% Sm / 1200°C/ 2h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).

Ainda é notada a presença das fases deletérias às propriedades magnéticas da liga, sendo que se pode ver a fase 1:5, na sua coloração marrom/alaranjada. Na partícula localizada no centro, à esquerda, podemos

perceber ainda que houve o desprendimento da camada externa, composta de fase 1:5. Esse fato pode estar relacionado com as diferenças de densidades das fases presentes no sistema Sm-Co.

Podemos ver ainda, na Figura 4.4.7 mostrada abaixo, a existência de uma camada de poros ao redor da partícula. Como se pode notar, essa figura é um detalhe da Figura 4.4.6, mostrando a partícula no canto direito superior, com maior aumento.

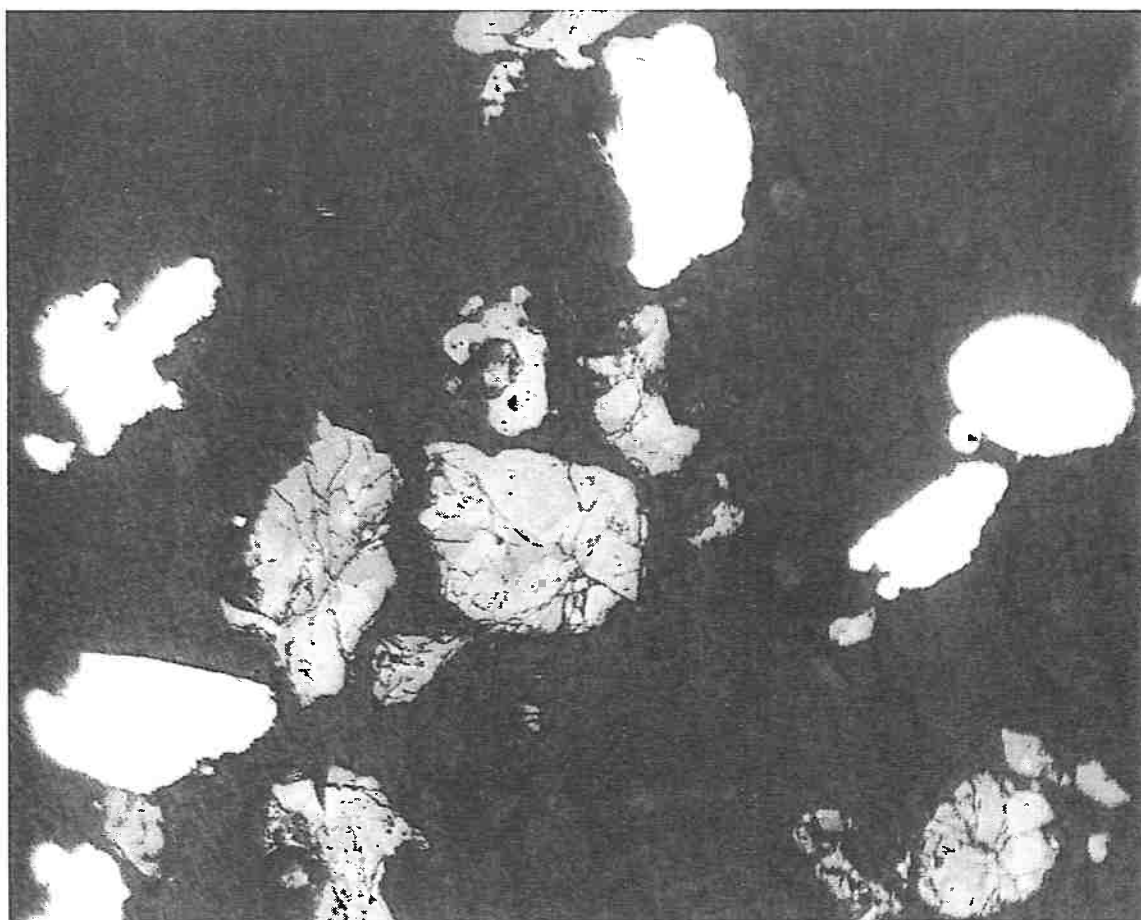


**Figura 4.4.7** – Micrografia do material obtido no ensaio TF-06, mostrando o detalhe da partícula. Ataque de nital a 2%. (1375x).

Esse detalhe permite observar a ausência de fase 1:5, havendo apenas 2:17, Co e poros. A ausência da fase 1:5 pode ser justificada pela interrupção da difusão, ocasionada pela oxidação com o subsequente surgimento dos poros.

#### **4.4.1.4 Ensaios Realizados a 1373K (1100°C) / 5 horas**

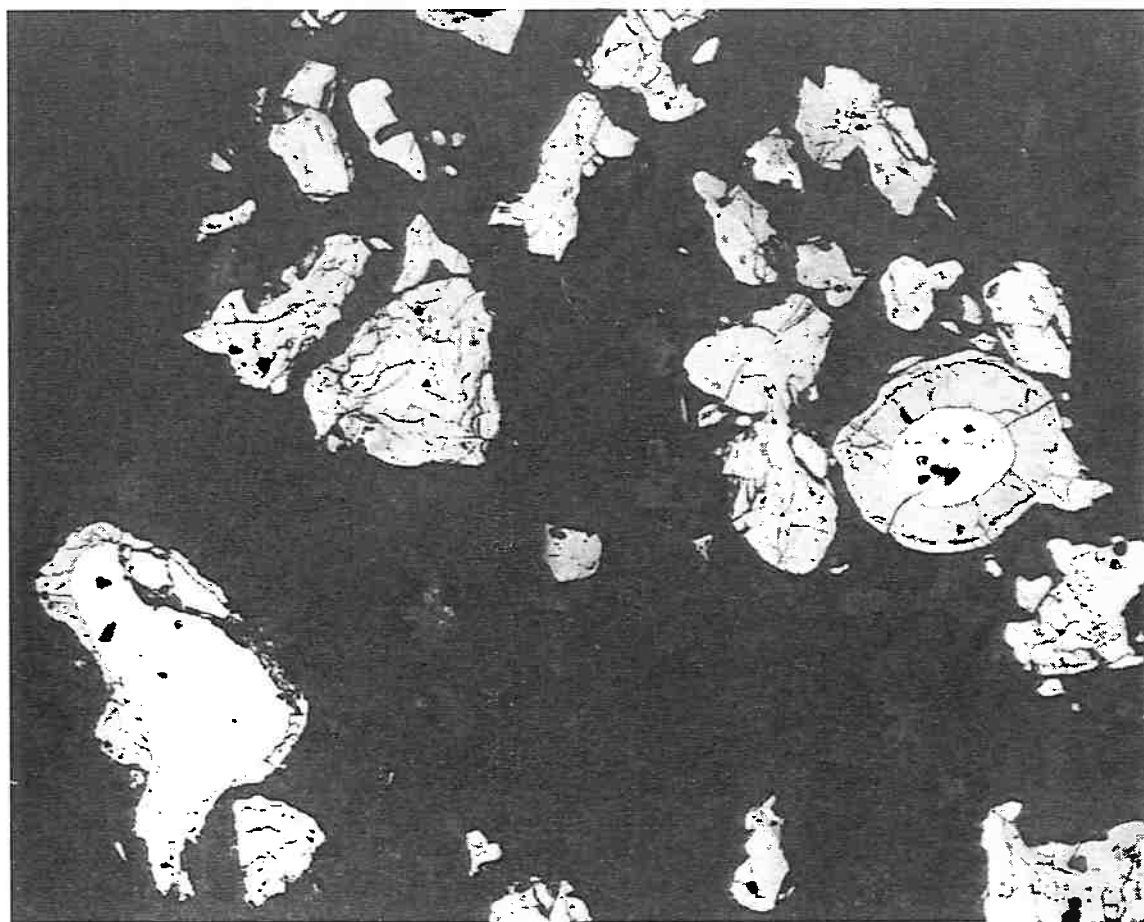
Os materiais obtidos nessas condições apresentaram algumas diferenças em suas microestruturas. A quantidade de fases 2:17 e Co diminuiu, como pode ser visto na Tabela 4.3.1, onde podem ser vistas as frações volumétricas das fases citadas. Pode-se ver a diminuição da fração volumétrica das fases deletérias através da observação da Figura 4.4.8, mostrada a seguir.



**Figura 4.4.8** – Micrografia do material obtido no ensaio TF-07 (34% Sm / 1100°C/ 5h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).

Pode-se notar a diminuição das fases deletérias às propriedades magnéticas. As partículas de 1:5, não apresentam presença de 2:17 e Co, sendo que as partículas que apresentam essas fases devem ter ficado sem um fornecimento de Sm durante o ensaio, resultando nessa microestrutura.

As mesmas condições podem ser tiradas da observação da Figura 4.4.9, mostrada a seguir.

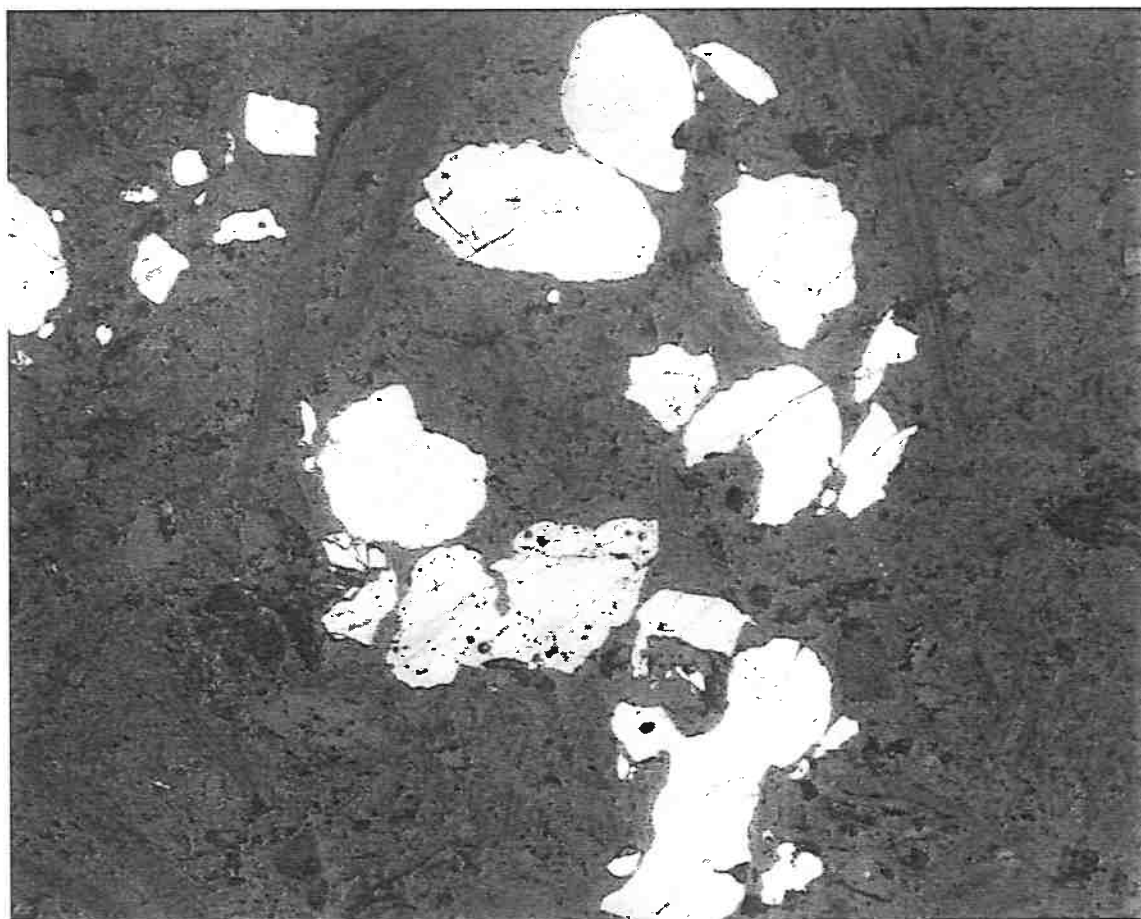


**Figura 4.4.9** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-08 (34% Sm / 1100°C/ 5h). Observar a presença de três fases: branco: Co; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).

Nota-se que apesar da presença das fases indesejáveis estar diminuindo, ainda há a formação dos campos de difusão, como na partícula à esquerda. A formação da fase 1:5 está ocorrendo de forma mais homogênea, devido à influência do tempo de ensaio. Mais uma vez, podemos observar que a influência do tempo é mais significativa nos resultados que a influência da temperatura.

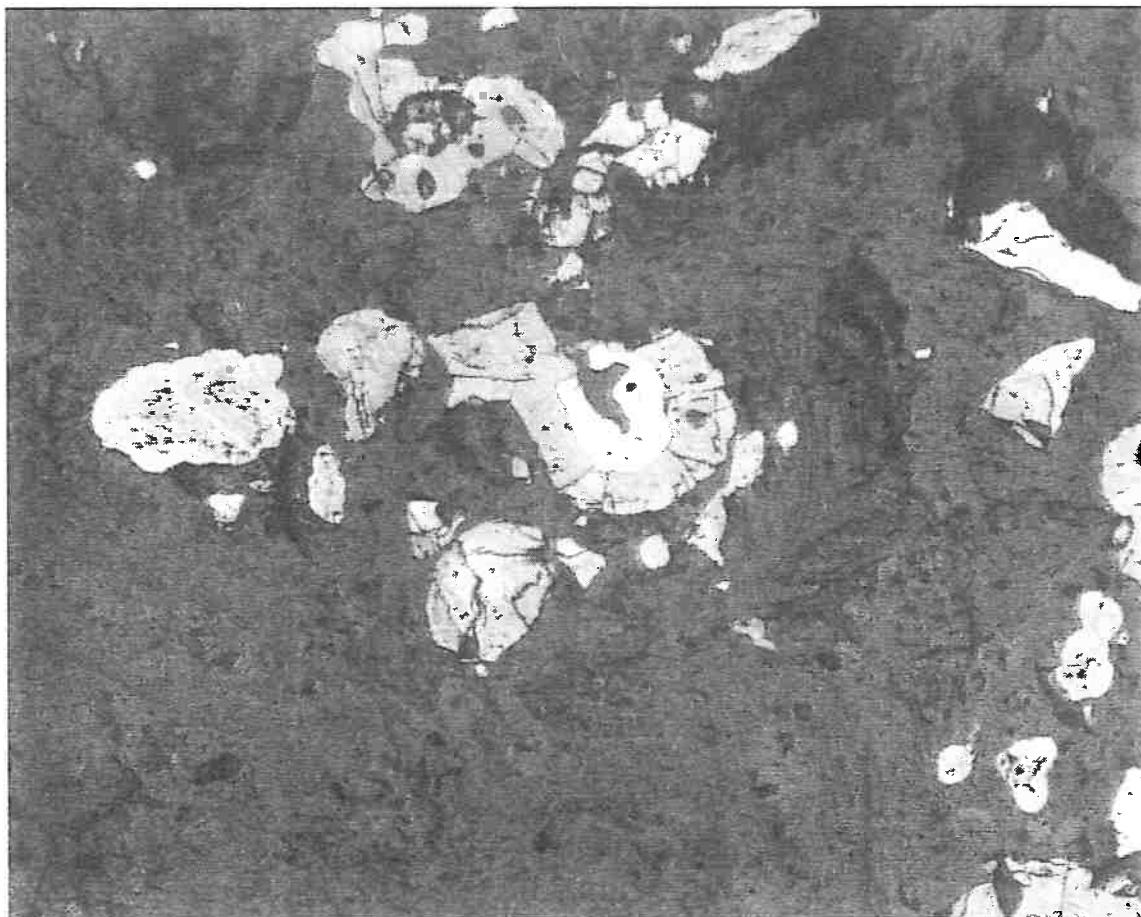
#### 4.4.1.5 Ensaios Realizados a 1423K (1150°C) / 5 horas

Os resultados obtidos nos ensaios realizados nessas condições começam a mostrar as influências do para tempo-temperatura nos resultados. A liga formada está ficando com a sua microestrutura cada vez mais homogênea, devido a uma mudança nas condições de ensaio e, conseqüentemente, uma mudança significativa na velocidade de difusão. Podemos observar este tipo de resultado através da Figura 4.4.10, mostrada abaixo.



**Figura 4.4.10** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-09 (34% Sm / 1150°C/ 5h). Observar a presença de apenas uma fase: azul e marrom: SmCo<sub>5</sub>. Ataque de nital, 2%. (272x).

A Figura 4.4.10, permite observar o aumento da homogeneidade das fases presentes no sistema. Nota-se que não há fases 2:17 e Co metálico. A Figura 4.4.11 mostrada a seguir, também nos leva às mesmas condições.



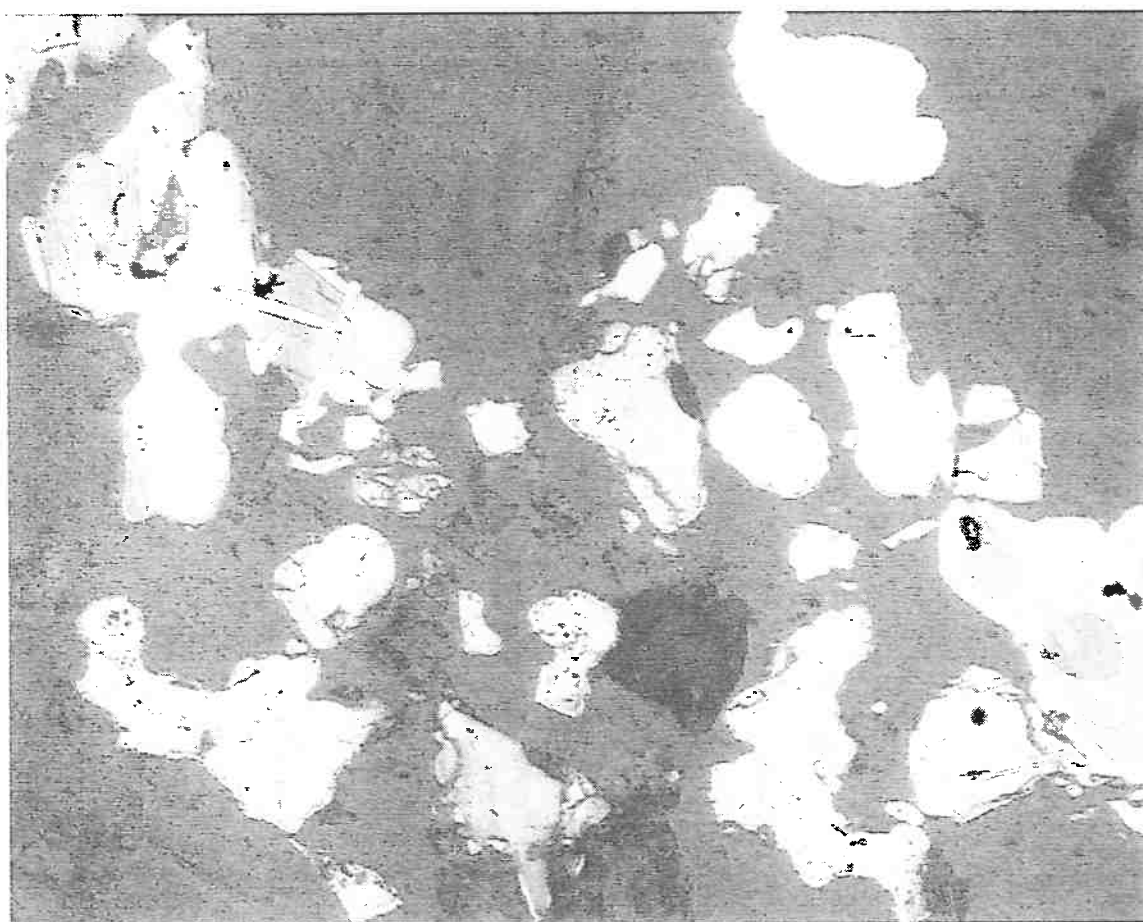
**Figura 4.4.11** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-10 (34% Sm / 1150°C/ 5h). Observar a presença de duas fases: branco: Co; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (336x).

#### **4.4.1.6 Ensaio Realizados a 1473K (1200°C) / 5 horas**

Os ensaios realizados nessas condições apresentaram um prosseguimento da evolução esperada das fases. Podemos ver a crescente influência do par tempo-temperatura e seus efeitos nos materiais obtidos. A observação da microestrutura mostrada na Figura 4.4.12 pode comprovar os



resultados esperados. As partículas estão cada vez mais homogêneas, representando condições mais próximas das ideais do processo. Essas condições podem ser chamadas de ideais quando visam o máximo rendimento das fases de composição objetivada, sendo formado o mínimo possível das fases indesejadas.



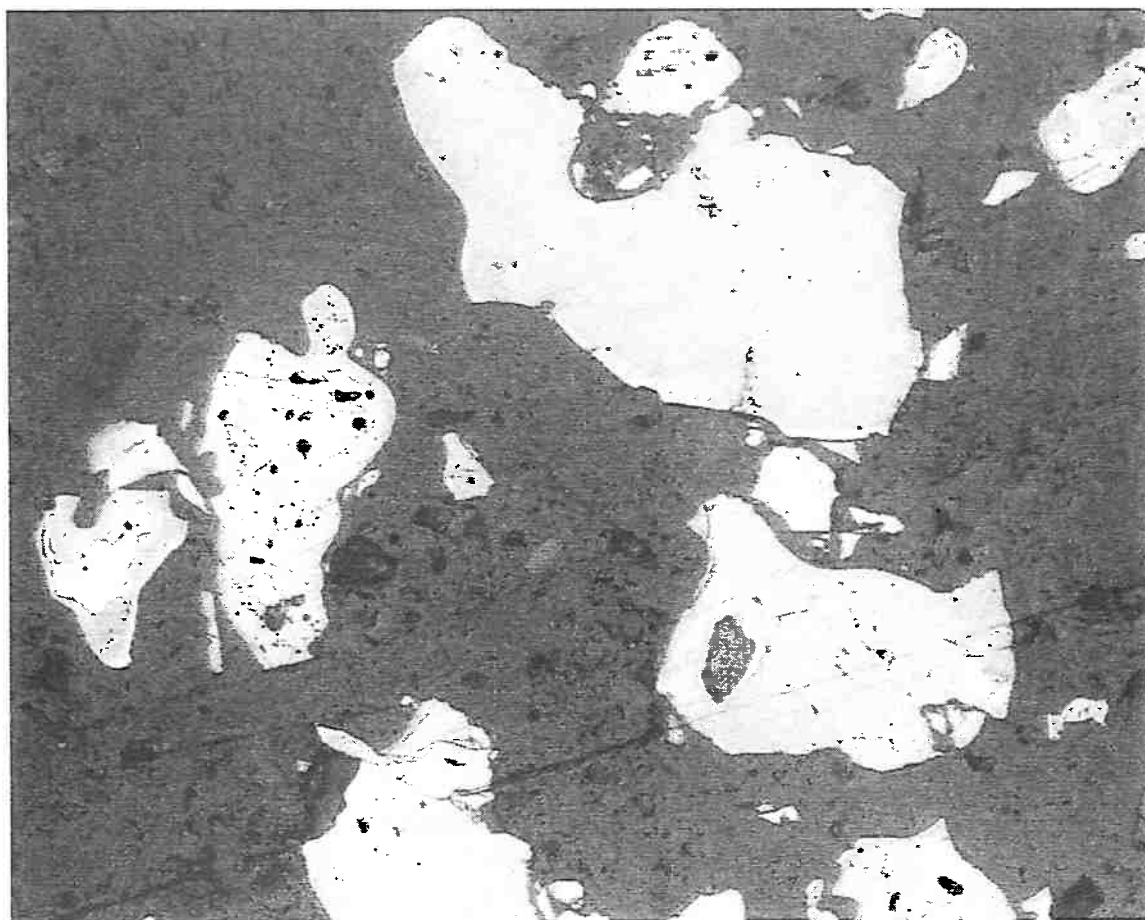
**Figura 4.4.12** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-11 (34% Sm / 1200°C/ 5h). Observar a presença das fases: branco: Co; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).

Deve-se notar que há nesse material, o aparecimento de algumas fases de morfologia acicular. Essas fases não foram consideradas freqüentes ou mesmo comuns no sistema Sm-Co, devido à sua presença apenas neste

material. A estrutura do material apresenta-se homogênea, sendo que há praticamente apenas fase 1:5. Pode-se ver ainda, no canto superior direito, a presença de uma partícula de cobalto, que deve ter ficado desprovida de Sm durante a reação. Esse aspecto (a falta de Sm) ou a sua distribuição heterogênea durante o processo R-D poderia ser mais bem controlado, resultando num material praticamente isento de partículas de cobalto sem o menor indício de difusão de Sm.

#### **4.4.1.7 Ensaios Realizados a 1373K (1100°C) / 24 horas**

Os resultados apresentados nessas condições mostram ainda a tendência da diminuição da presença de fases como a 2:17 e Co metálico não-reagido. A observação da Figura 4.4.13, mostrada a seguir, evidencia a homogeneidade microestrutural, mesmo em temperaturas mais baixas (1373K (1100°C)). Podemos observar a presença de 2:17, devido a uma falta no fornecimento de Sm para algumas partículas, sendo assim impossível a sua substituição por fases como a 1:5.



**Figura 4.4.13** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-13 (34% Sm / 1100°C/ 24h). Observar a presença de duas fases: branco: amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; azul e marrom:  $\text{SmCo}_5$ . Ataque de nital, 2%. (272x).

A existência de porosidade revela ainda a ocorrência de oxidação do material. Pode-se ver claramente a homogeneidade microestrutural, embora haja ainda a presença de 2:17. Conforme já foi mencionado, a presença de 2:17 para este par tempo-temperatura deve estar relacionada apenas com a distribuição do Sm em torno das partículas de cobalto, durante a realização do ensaio.

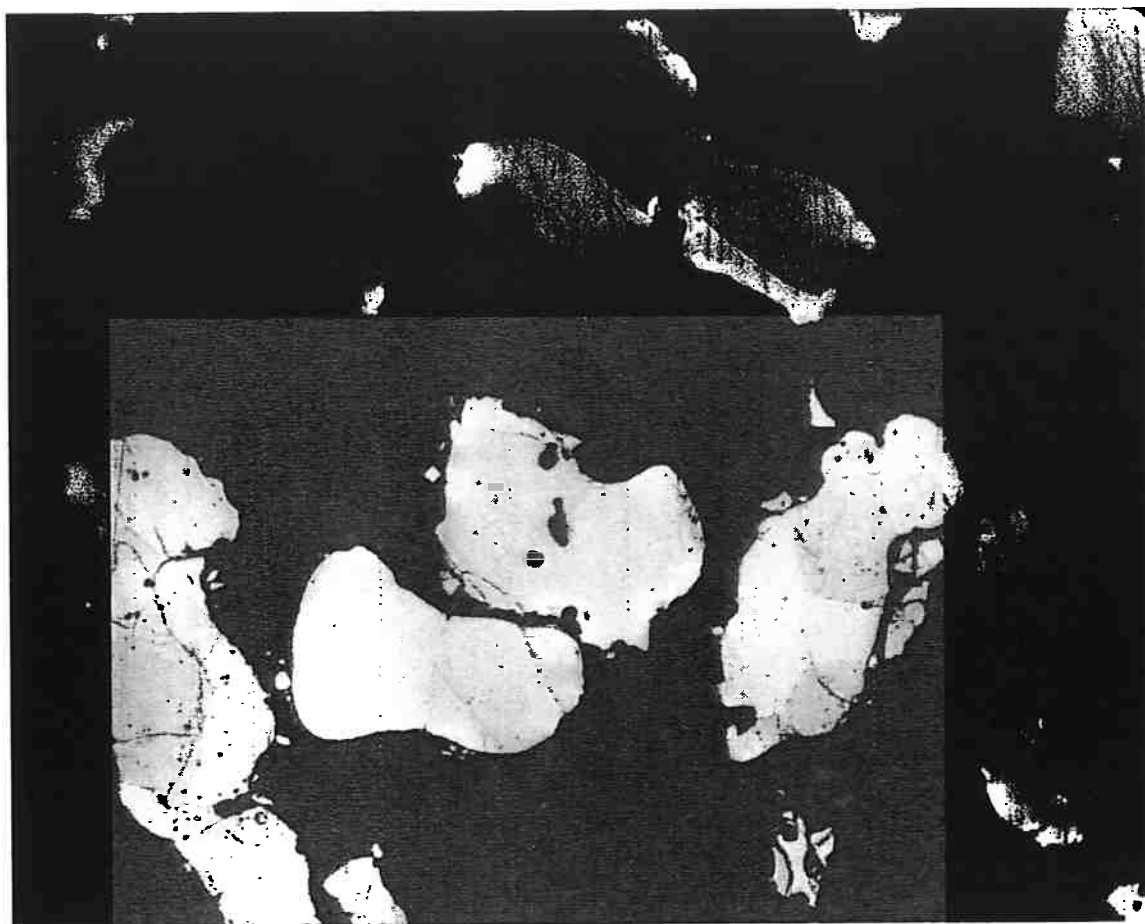
#### **4.4.1.8 Ensaios Realizados a 1423K (1150°C) / 24 horas**

Os ensaios realizados nessas condições, mostram a contínua evolução da difusão, aumentando ainda a presença de uma microestrutura homogênea, formada praticamente apenas por 1:5. As frações volumétricas observadas na Tabela 4.3.1 estão claramente diminuindo, mostrando mais uma vez a grande influência do tempo no processo R-D. Como esta seção trata apenas da questão microestrutural, maiores comentários a respeito da fração volumétrica das fases serão feitos mais adiante, neste texto.

As micrografias dos ensaios realizados apresentaram, como já foi dito, a mesma tendência observada, mas, devido ao fato de sua preparação metalográfica ter sido mal feita, elas não foram incluídas no texto. As amostras em questão apresentavam-se cheias de riscos e o ataque de nital, apresentou-se pouco eficaz, sendo que suas colorações alaranjadas eram de difícil identificação. Sendo assim, prosseguiremos com a discussão dos resultados para as outras condições de ensaio.

#### **4.4.1.9 Ensaios Realizados a 1473K (1200°C) / 24 horas**

Os ensaios realizados nessas condições apresentam-se muito homogêneos. Nas amostras obtidas, a presença de 2:17 e cobalto era muito pequena. Pode-se ver, através da observação da Figura 4.4.14, a presença apenas de 1:5, de forma muito homogênea. As diferenças de cor observadas representam pequenas variações de composição, que podem ser atacadas quimicamente (por nital) de maneira distinta. Há ainda a presença de algumas manchas, resultantes do ataque químico.



**Figura 4.4.14** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-18 (34% Sm / 1200°C/ 24h). Observar apenas a presença de: azul e marrom: SmCo<sub>5</sub>. Ataque de nital, 2%. (272x).

Como pode ser observado nessa discussão das diferentes condições de realização dos ensaios, podemos perceber que apenas os materiais produzidos em tempos mais longos (5 e 24 horas) apresentam-se com microestrutura adequada à fabricação dos ímãs. Os ensaios realizados em tempos menores (2 horas), apresentaram microestruturas com presença de 2:17 e Co não-reagido, impossibilitando a sua utilização para a produção dos ímãs à base de SmCo. De acordo com os resultados apresentados na Tabela

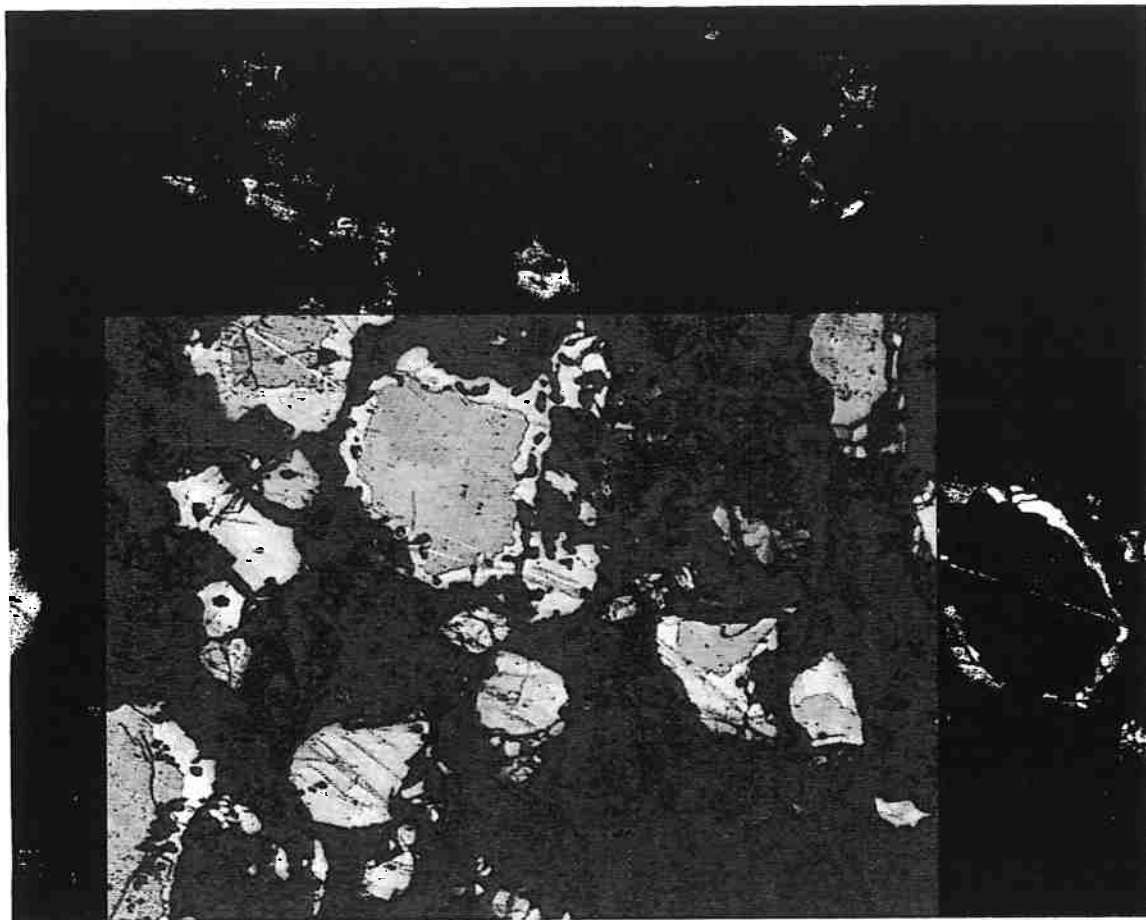
4.2.1, com algumas exceções, as composições químicas se encontram adequadas para a fabricação de ímãs.

Pudemos perceber, que até mesmo para ensaios de 24 horas, houve, em alguns casos, o aparecimento da fase 2:17. Esse fato pode ser explicado devido à falta de homogeneidade de distribuição do Sm na carga, durante a redução. Essa passa a ser considerada então, a etapa controladora do processo, e não apenas a difusão dos átomos de Sm para o interior das partículas de cobalto. Tendo em vista estes resultados, o tempo de redução passa a ter uma importância ainda maior, para permitir que o Sm se distribua em toda a carga e que todo o óxido de samário seja reduzido.

#### **4.4.2 Ensaios Com 41% Sm**

##### **4.4.2.1 Ensaios Realizados a 1373K (1100°C) / 2 horas**

Os materiais obtidos nessas condições de ensaio visam obter a liga aditiva, de composição a proximada de 43,3% Sm. A microestrutura obtida nestes ensaios apresenta-se, da mesma forma que nos ensaios TF-01 e TF-02, pode-se ver a presença de campos de difusão, com apenas algumas diferenças. A observação da Figura 4.4.15, pode auxiliar na compreensão dos resultados.



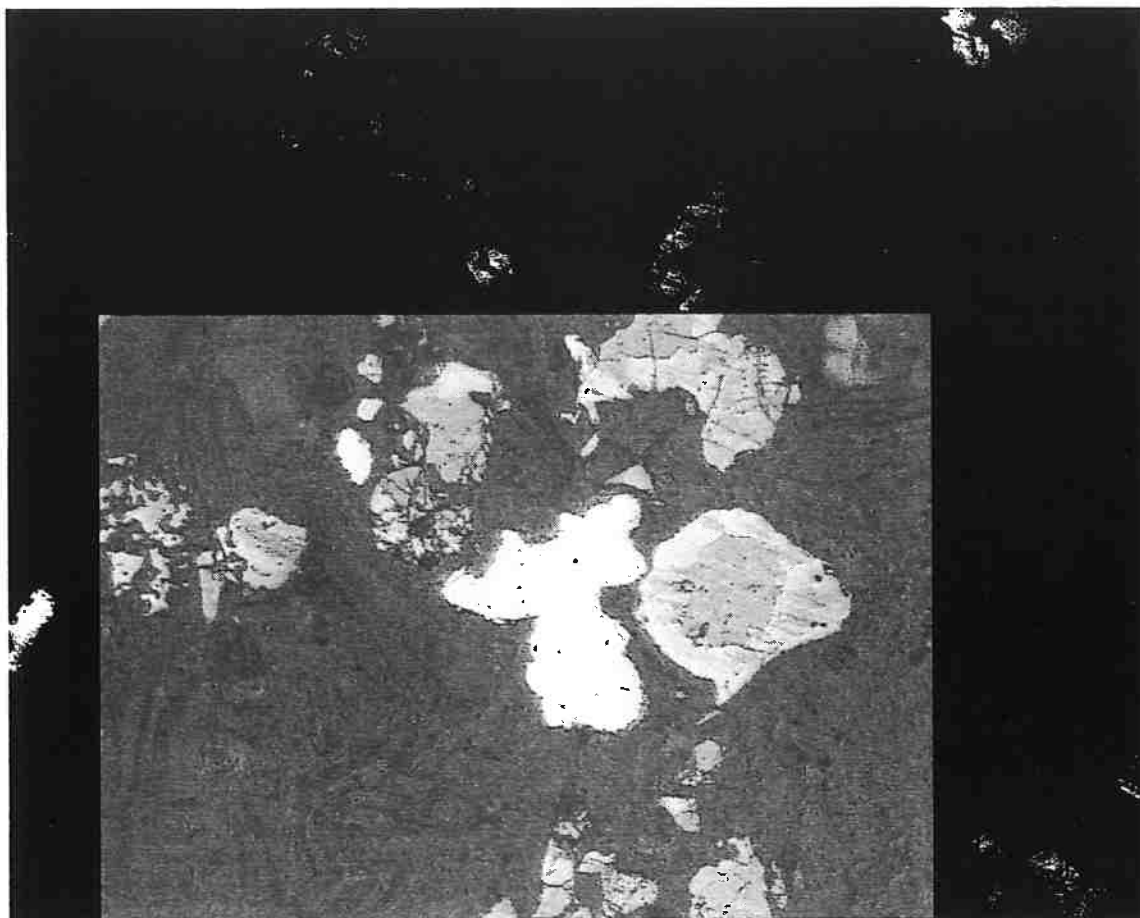
**Figura 4.4.15** – Micrografia do material obtido no ensaio TF-19 (41%Sm / 1100°C / 2h). Notar a presença de duas fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$  e azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (272x).

Podemos observar apenas a presença de 1:5 e 2:7. Como a composição objetivada apresenta um teor maior de samário, a sua distribuição é mais homogênea em toda a carga contida no cadinho, durante a realização do ensaio. Há, portanto, uma menor quantidade de fases 2:17 e Co metálico presentes nessa liga.

#### **4.4.2.2 Ensaios Realizados a 1423K (1150°C) / 2 horas**

Os resultados obtidos nessas condições de ensaio podem ser considerados satisfatórios. A microestrutura não apresenta muita heterogeneidade, sendo quase que totalmente composta de 1:5 e 2:7. Podemos observar a presença de partículas de cobalto que não reagiram, devido à má distribuição do Sm na carga. Em um aspecto geral, esses materiais de composição mais rica em Sm, apresentam-se com uma menor fração volumétrica de fase 2:17. Esse fato pode ainda estar relacionado com o tipo de abordagem adotada (ataque com nital), que pode não ser a abordagem correta para essa composição. A observação da Figura 4.4.16, permite ver a homogeneidade microestrutural e praticamente a ausência de 2:17, mesmo quando o ensaio foi realizado em temperatura baixas, e tempos curtos.



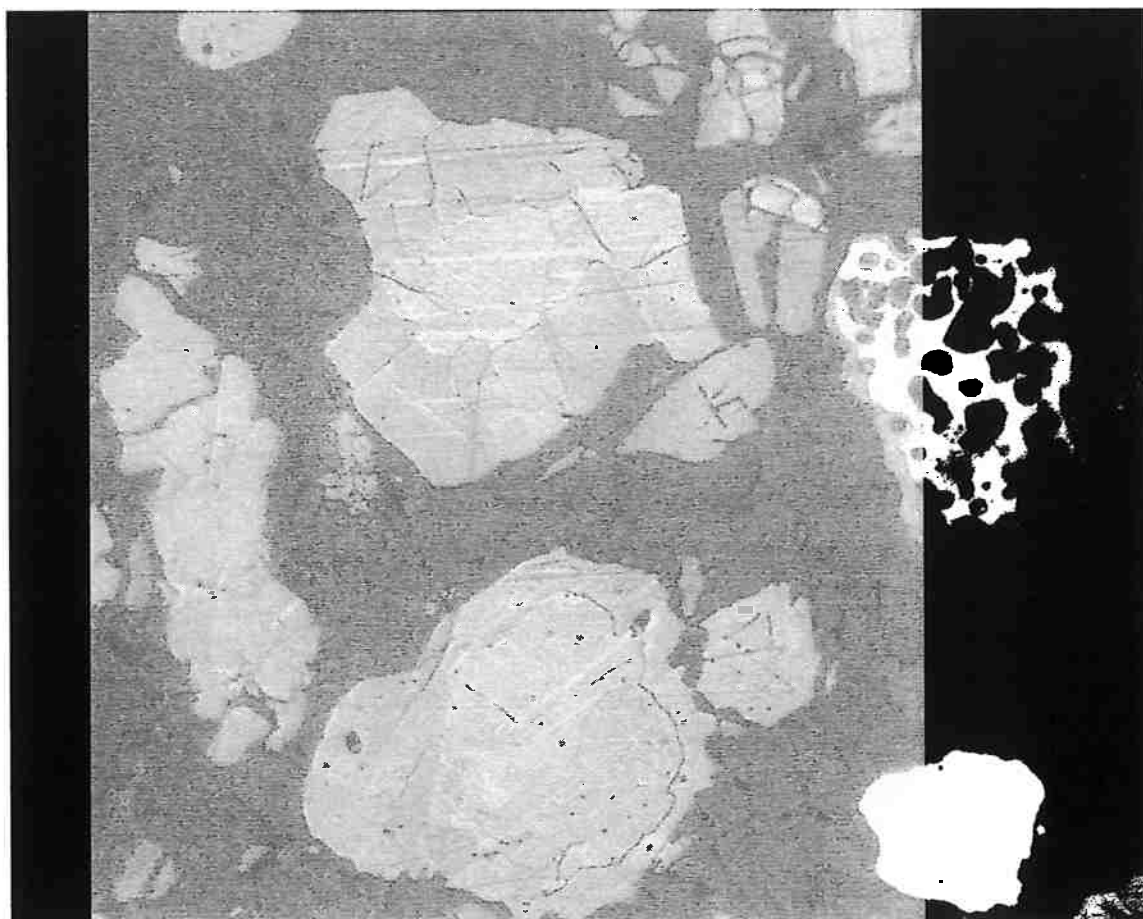


**Figura 4.4.16** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-19 (41%Sm / 1100°C / 2h). Notar a presença de quatro fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$ ; azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ; branco: Co e amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Ataque de nital a 2%. (272x).

Mesmo a fase 2:17 ser mais rara nesta microestrutura, podemos claramente observá-la na figura mostrada acima. A presença desta fase representa a falta de Sm em toda a carga. Pode-se ver que existem apenas Co e 2:17 na partícula mais clara mostrada acima. Isso somente pode ser explicado pela distribuição heterogênea do Sm na carga, gerando a necessidade de um tempo de redução maior para que o Sm possa se distribuir melhor pela carga.

#### 4.4.2.3 Ensaios Realizados a 1473K (1200°C) / 2 horas

Os materiais obtidos nesses ensaios apresentaram-se muito oxidados. Há um excesso de porosidade em algumas partículas, evidenciando oxidação a quente. As microestruturas observadas estão mais homogêneas do que o mesmo par tempo-temperatura para os ensaios de 34%Sm, mas inda há indícios de distribuição não-uniforme do Sm na carga. A Figura 4.4.17, mostrada a seguir, pode evidenciar este fato.



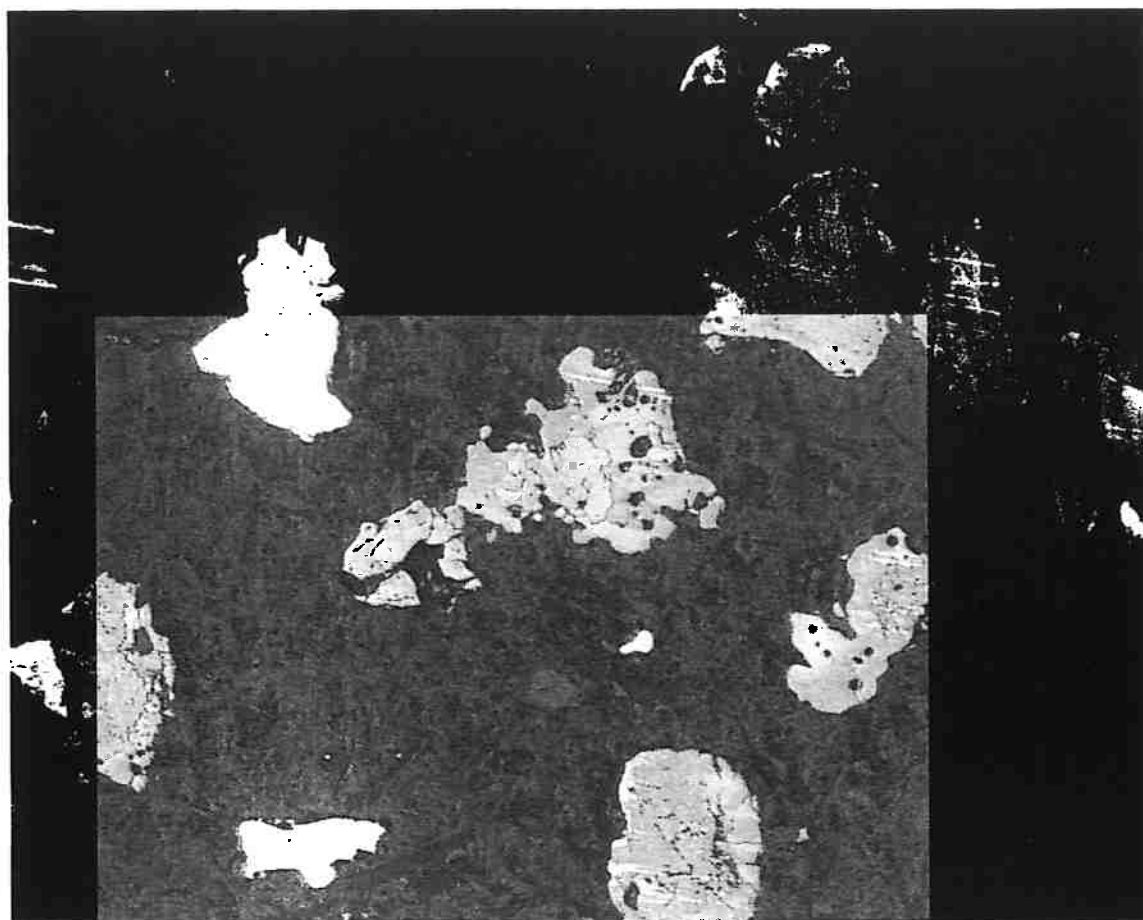
**Figura 4.4.17** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-23 (41%Sm / 1200°C / 2h). Notar a presença de duas fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$  e azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (535x).

Podemos observar a presença de fases ricas em Sm (1:5 cercada por 2:7), mostradas em marrom e azul respectivamente. A partícula acima à direita apresenta indícios de oxidação. Já a partícula abaixo à direita indica distribuição não-homogênea de Sm em toda a carga.

Os resultados obtidos para o TF-24, conforme foi discutido, mostraram-se muito diferentes dos resultados obtidos para os demais ensaios. A elevada fração volumétrica das fases deletérias, os elevados valores para o momento magnético em contraste com a baixa coercividade, podem exprimir as relações de dependências entre esses parâmetros. Esse resultado peculiar mostra a relação existente entre um teor baixo de samário efetivo, ou seja, o samário que está efetivamente ligado ao cobalto, e a presença de fases de composição pobre em samário, como é o caso da fase 2:17. Mostra também que o aumento da fração volumétrica dessa fase gera mudanças significativas nos valores de campo de anisotropia e conseqüentemente nos valores obtidos para a coercividade, conforme foi observado.

#### **4.4.2.4 Ensaios Realizados a 1373K (1100°) / 5 horas**

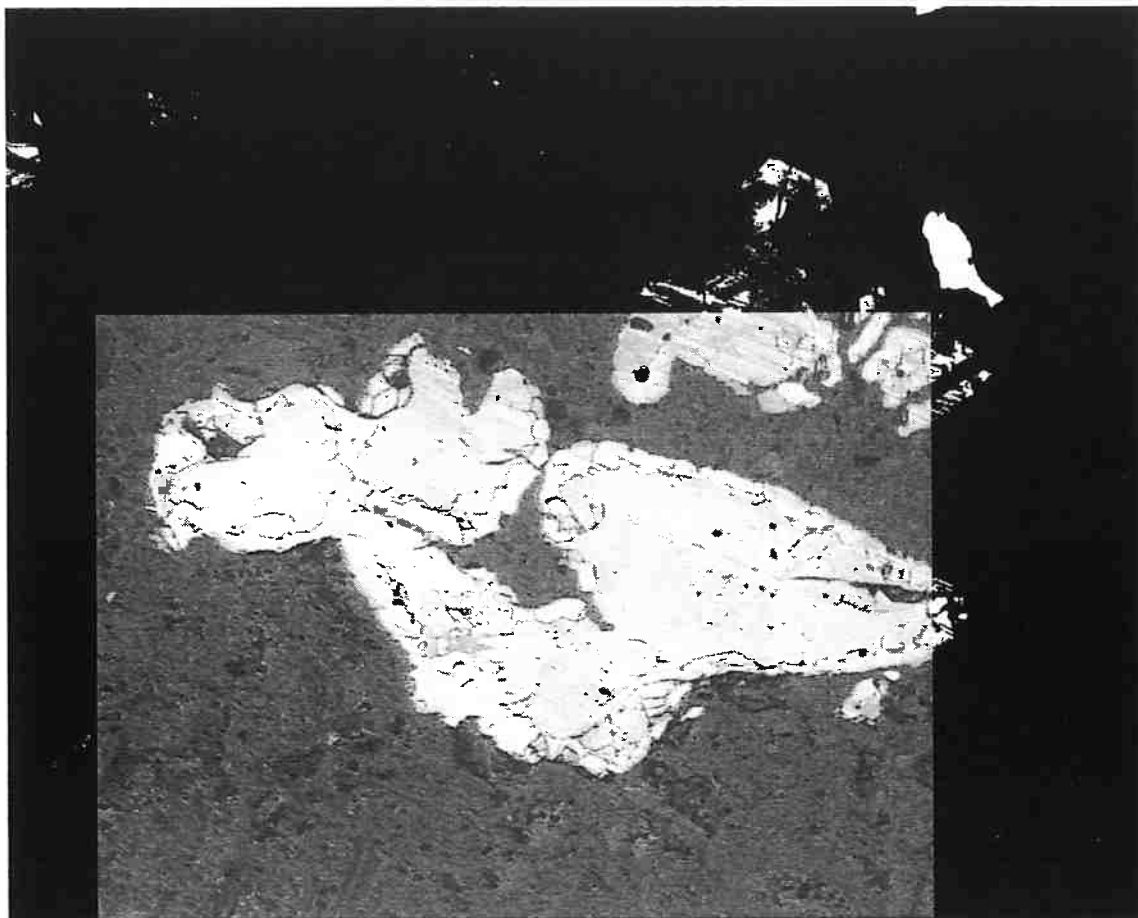
A microestrutura está homogênea, embora ainda com a presença de partículas contendo 2:17 e cobalto. Talvez o procedimento de preparação da carga deva ser melhorado, visando conferir uma melhor distribuição do Sm na carga. Pode ser ainda resultado do tempo muito curto para que o Sm se distribua em torno do cobalto, ocorrendo a formação de partículas com fases ricas em cobalto e de outras com falta dele. A microestrutura obtida nessas condições de ensaio pode ser vista na Figura 4.4.18, mostrada a seguir.



**Figura 4.4.18** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-26 (41%Sm / 1100°C / 5h). Notar a presença das fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$ ; azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e branco: Co. Ataque de nital a 2%. (272x).

#### **4.4.2.5 Ensaio Realizados a 1423K (1150°C) / 5 horas**

O material obtido nessas condições apresenta-se mais homogêneo em termos de microestrutura. Podemos ver, a existência de praticamente só 2:7, com algumas regiões formadas por 1:5. Esse tipo de resultado leva a acreditar que o par tempo-temperatura aproxima-se do ideal para a formação da liga aditiva. Pode-se notar isso através da Figura 4.4.19, mostrada a seguir.

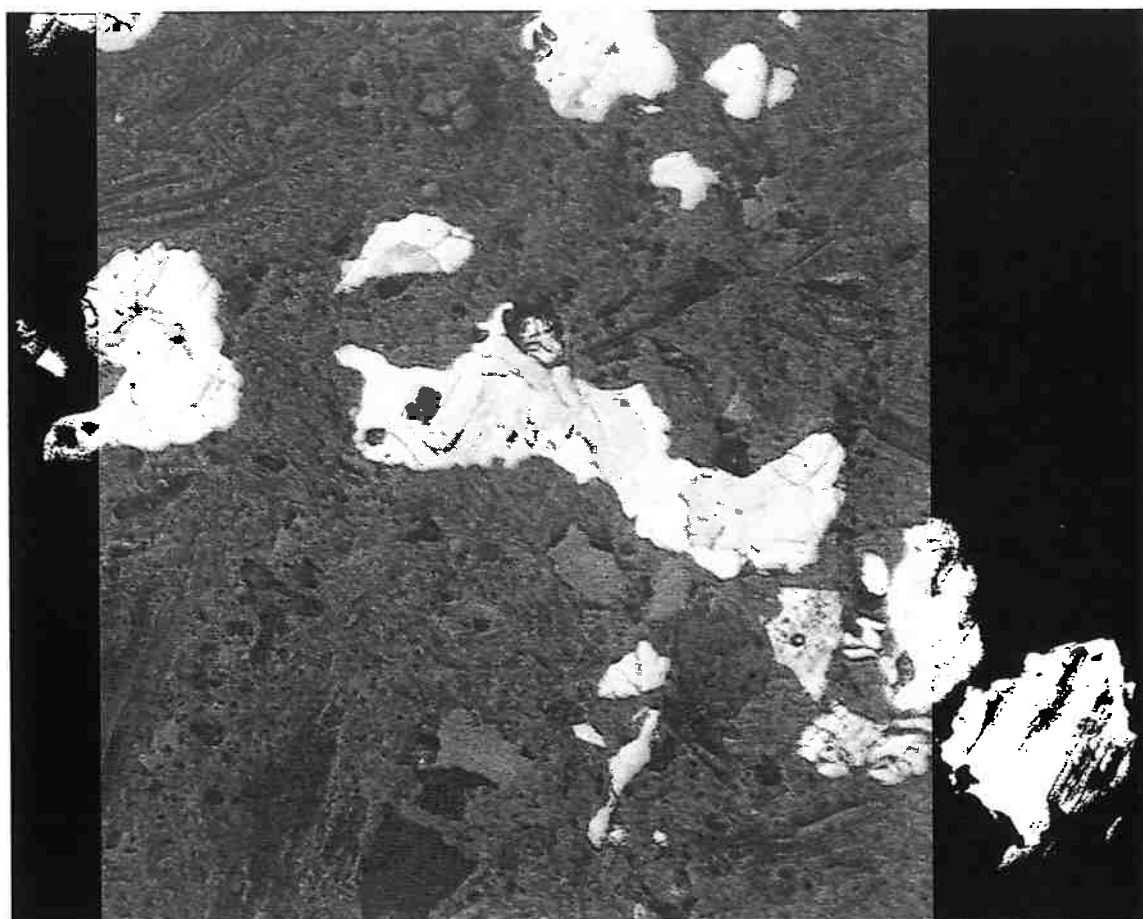


**Figura 4.4.19** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-28 (41%Sm / 1150°C / h). Notar a presença de duas fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$  e azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (272x).

Pode-se notar ainda, a presença de contornos de grão. A Figura 4.4.19 permite ainda observar a densificação, ou seja, a formação de pescoços unindo mais de uma partícula. Podemos ver a união de quatro partículas nessa figura.

#### 4.4.2.6 Ensaios Realizados a 1473K (1200°C) / 5 horas

A mudança nos parâmetros do ensaio está proporcionando o aumento da homogeneidade microestrutural. Podemos ver, na Figura 4.4.20 a seguir, essa homogeneização.



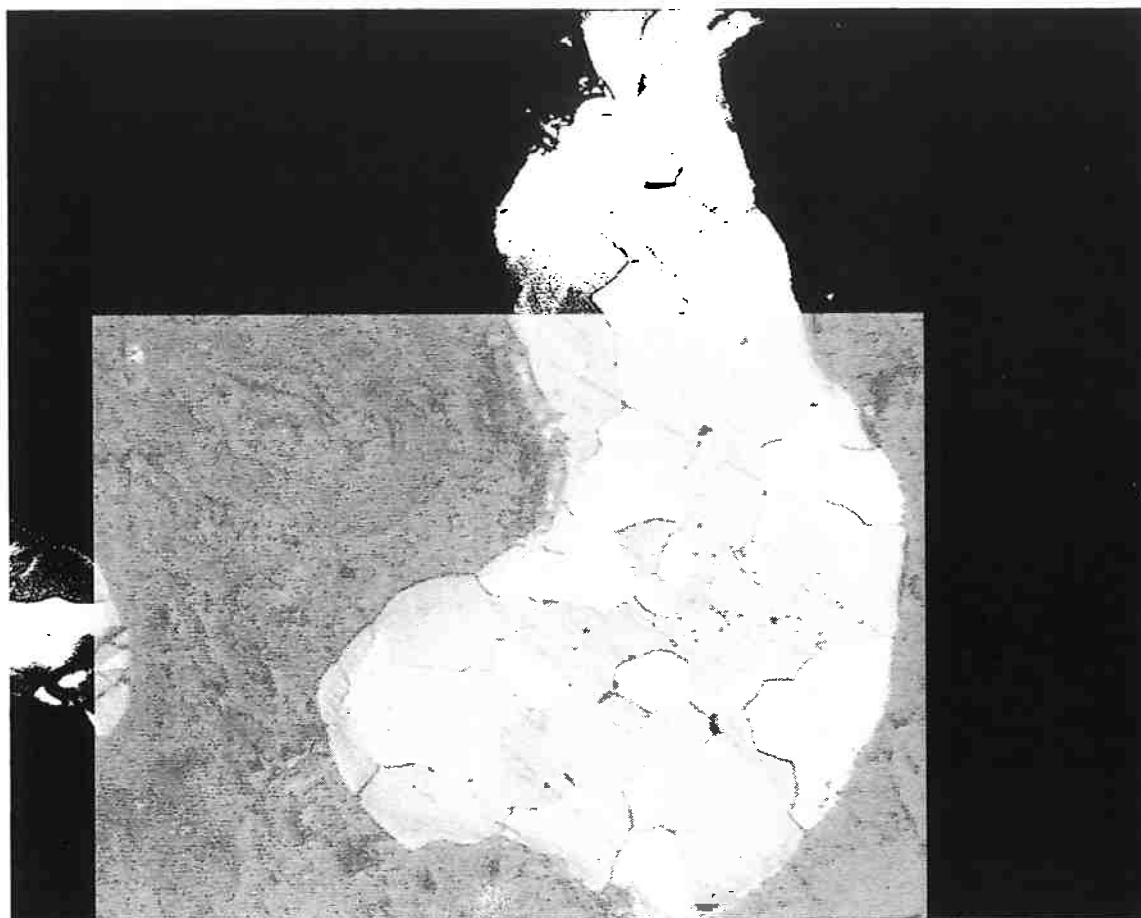
**Figura 4.4.20** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-29 (41%Sm / 1200°C / 5h). Notar a presença de duas fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$  e azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (272x).

Podemos observar a formação da fase 2:7, mostrada em azul claro. As regiões mais escuras representam a fase 1:5, ainda presente na microestrutura. Pode-se notar ainda, a diferença de composição revelada pelo ataque químico, que cria, além de cores diferentes, regiões com relevo distinto.

Neste ensaio, nota-se a ausência de 2:17 e Co. As frações volumétricas dessas fases estão, inversamente com o par tempo-temperatura, diminuindo.

#### **4.4.2.7 Ensaios Realizados a 1373K (1100°C) / 24 horas**

Nos ensaios realizados nessas condições, praticamente não há presença de 2:17, havendo, em alguns casos a presença de cobalto não-reagido. Novamente, podemos responsabilizar a distribuição do Sm na carga. A Figura 4.4.21, mostrada a seguir, representa o detalhe de uma partícula típica dessas condições de ensaio. Nessa figura é possível a identificação de contornos de grão, algo que raramente se consegue através de ataque com nital.



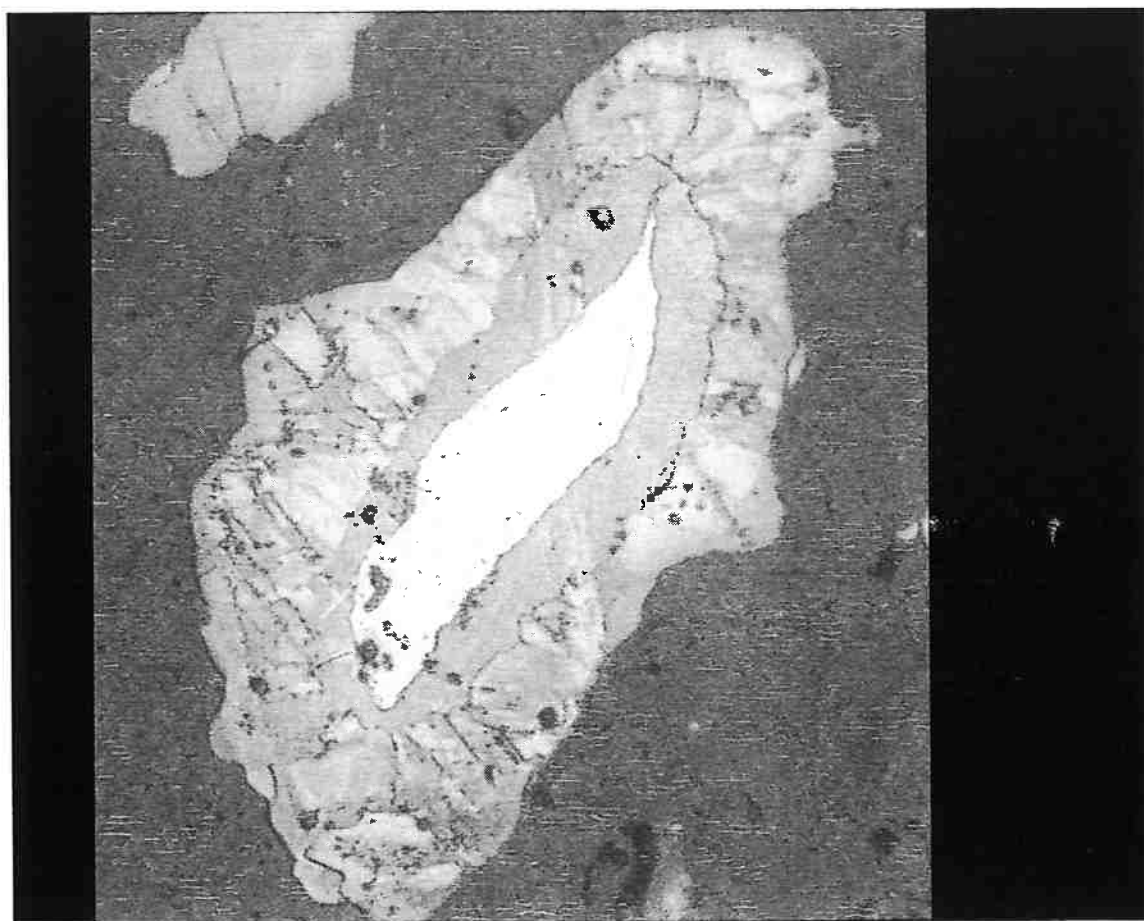
**Figura 4.4.21** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-32 (41%Sm / 1100°C / 24h). Notar a presença de duas fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$  e azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Ataque de nital a 2%. (870x).

#### **4.4.2.8 Ensaios Realizados a 1423K (1150°C) / 24 horas**

Os resultados obtidos nessas condições apresentam-se, de certa forma, coerentes com o esperado. Algumas partículas, como será visto na Figura 4.4.22, deixam claro que o fornecimento de Sm para que a difusão continuasse cessou. Este fato pode ser explicado pela distribuição heterogênea do Sm na carga, mas também pode ser devido a diferenças de densidades entre os reagentes adicionados à carga.



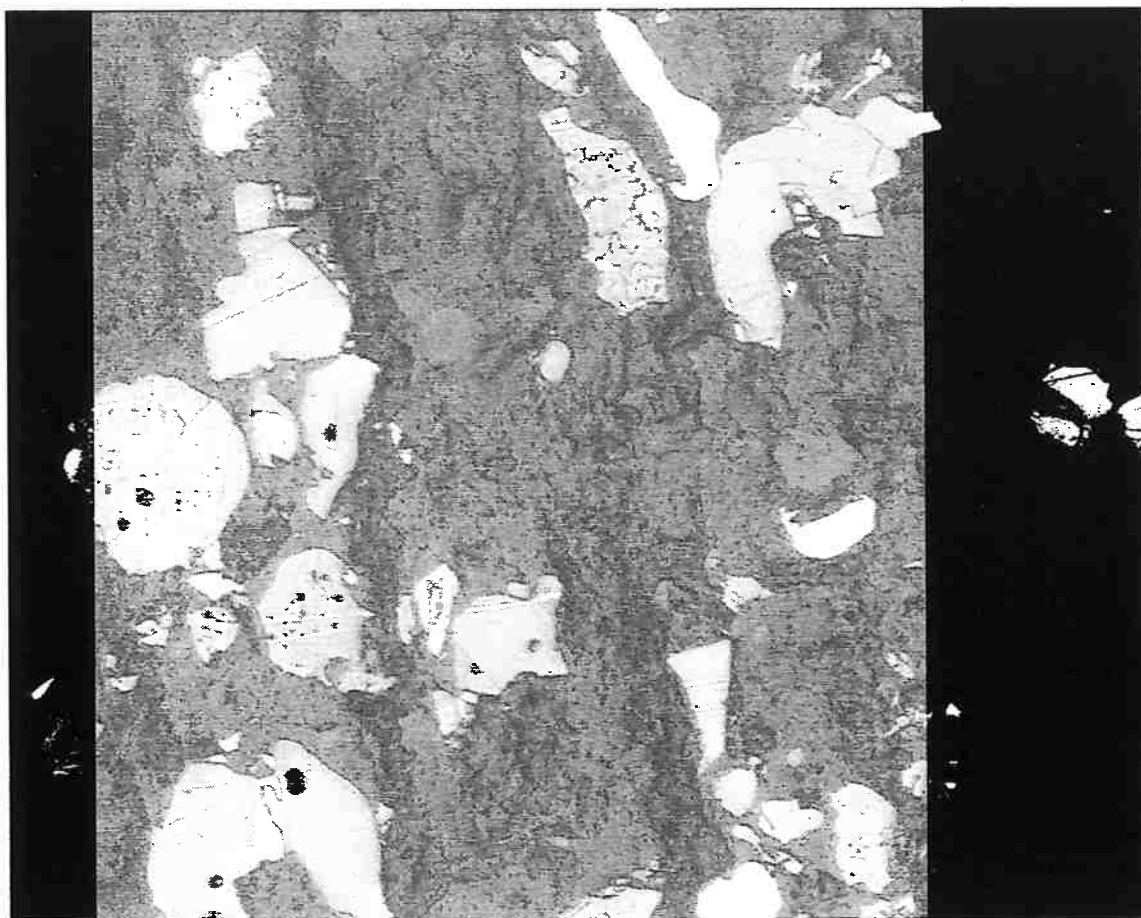
Uma possível explicação do que ocorre na Figura 4.4.22, é que se o fornecimento de Sm cessou, como o tempo de duração do ensaio é longo, as regiões de concentrações mais altas em Sm tenham passado a fornecer Sm para as regiões de concentração mais baixas, seguindo assim a tendência de diminuição do gradiente de concentração. Algumas partículas passaram então a fornecer Sm a outras partículas que enriqueceram em Sm às custas delas.



**Figura 4.4.22** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-33 (41%Sm / 1150°C / 24h). Notar a presença das fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$ ; azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ; amarelo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e branco: Co. Ataque de nital a 2%. (870x).

#### 4.4.2.9 Ensaios Realizados a 1473K (1200°C) / 24 horas

Podemos observar uma maior homogeneidade na microestrutura do pó obtido. Apesar dessa melhoria dos resultados, ainda podemos observar a presença de núcleos de cobalto não-reagidos na Figura 4.4.23, mostrada a seguir.



**Figura 4.4.23** - Micrografia do material obtido no ensaio TF-36 (41%Sm / 1200°C / 24h). Notar a presença de três fases: marrom:  $\text{SmCo}_5$ ; azul:  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  e branco: Co. Ataque de nital a 2%. (272x).

Os resultados podem ser imprecisos para a composição objetivada de 41%Sm, devido à abordagem realizada. Conforme foi visto na Tabela 3.2.3, o ataque com nital deixa tanto a fase 1:5 como a 2:7 com colorações azuladas.

Esse fato pode causar dificuldades na determinação e identificação dessas fases. A abordagem mais indicada para a liga aditiva seria a utilização de ataque químico por ácido crômico, que diferencia melhor o 2:7 das outras fases presentes no material.

A comparação de todos os resultados obtidos para composições de 41%Sm leva a considerar os ensaios realizados a 1373K (1100°C) / 24 horas, como sendo o melhor para tempo-temperatura para a fabricação da liga aditiva. Nessas condições foram obtidos os materiais com melhores microestruturas e com composições químicas adequadas à fabricação dos ímãs do sistema Sm-Co.

#### **4.5 Análise da Fração Volumétrica das Fases $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e Co**

A avaliação da fração volumétrica das fases presentes no sistema Sm-Co foi realizada no microscópio óptico Neophot 30, através de uma grade de 20x20. Os interceptos foram contados, obtendo-se assim a fração volumétrica do material em questão e, após nova contagem do mesmo campo, da fração volumétrica das fases 2:17 e Co metálico em cada campo. Para cada amostra foram contados nove campos distintos. Os resultados obtidos foram tabelados e apresentados na Tabela 4.3.1. A partir dessa tabela, os dados foram utilizados para a construção de gráficos, onde as frações volumétricas são relacionadas com os pares tempo-temperatura de realização de cada ensaio.

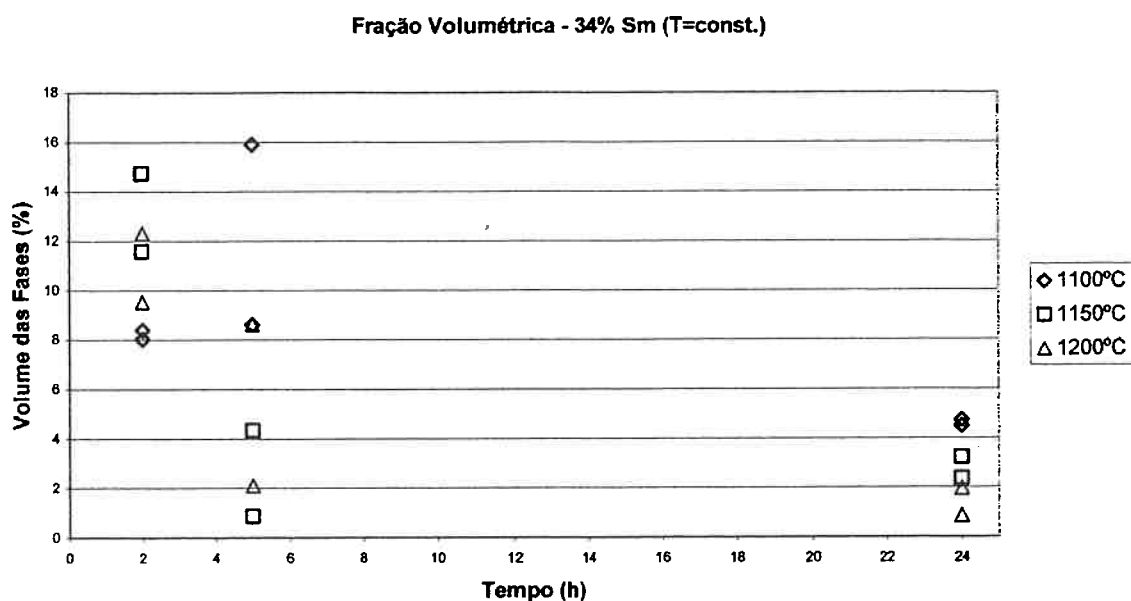
Esse procedimento foi adotado para todas as amostras obtidas durante a realização deste trabalho. Os resultados dos gráficos gerados serão apresentados, sendo separados para cada uma das composições objetivadas

das ligas. Dessa forma, as discussões dos resultados podem ser mais específicas para cada resultado.

#### **4.5.1 Ensaios Com 34% Sm**

Os procedimentos adotados para a determinação da fração volumétrica das fases presentes no sistema Sm-Co utilizados para a liga principal apresentaram resultados bastante significativos. Pode-se, através da observação dos gráficos construídos, perceber a relação entre o tempo de residência, a temperatura de reação e a fração volumétrica das fases deletérias às propriedades magnéticas da liga.

O gráfico apresentado na Figura 4.5.1 representa a variação da fração volumétrica das fases 2:17 e Co metálico para as três temperaturas adotadas.



**Figura 4.5.1** – Fração volumétrica das fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e Co em função do tempo. As temperaturas utilizadas são mantidas constantes.

A Figura 4.5.1 mostra a tendência da fração volumétrica das fases indesejáveis diminuir com o tempo e temperatura de ensaio. Pode-se ver que a influência da temperatura não é tão significativa para tempos de residência mais curtos. Já para tempos de residência de 24 horas, a temperatura apresenta comportamento mais bem estabelecido.

O tempo de residência representa a etapa controladora na evolução da fração das fases 2:17 e Co. A Figura 4.5.1 mostra que para tempos de residência maiores que 5 horas, a diminuição da quantidade de fases 2:17 e cobalto metálico passa a ser significativa.

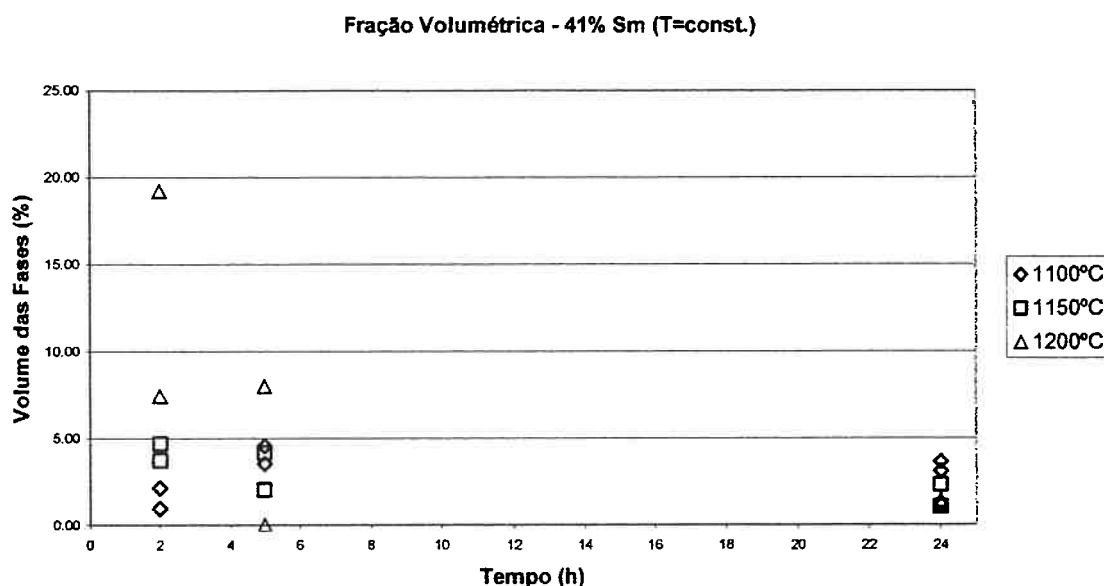
Os resultados apresentados para a análise microestrutural, e para a análise de frações volumétricas levam ao raciocínio de que o processo não é controlado apenas pela difusão, mas também pela distribuição do samário ao

redor das partículas e cobalto. A influência da difusão pode ser evidenciada principalmente através da análise microestrutural, onde, para tempos de residência de 2 horas, a difusão é a etapa controladora do processo de incorporação do samário ao cobalto. Para tempos de residência mais longos, a difusão do samário e a conseqüente formação das fases presentes no sistema passa a não ser a etapa controladora. Nessas condições, a distribuição do samário na carga passa a ter papel mais significativo. O samário tende a se distribuir por toda a carga, durante a realização do processo R-D. A difusão do samário para o interior das partículas de cobalto ocorre mais rapidamente que a homogeneização do samário na carga. Este fato comprova que essa etapa é mais lenta, pois quando os tempos de residência são mais longos, a distribuição do samário na carga é mais homogênea e a quantidade de fases 2:17 e cobalto diminui significativamente. Como a composição objetivada apresenta menores quantidades de samário em liga do que a liga aditiva, o empobrecimento das fases 1:5 em samário e a conseqüente formação das fases 2:7, ocorrem em menor escala, sendo, portanto o par tempo-temperatura de 1473K (1200°C) e 24 horas o par cujos resultados foram mais satisfatórios.

#### **4.5.2 Ensaios Com 41% Sm**

Os resultados obtidos para as frações em volume das fases 2:17 e cobalto para os ensaios de composição objetivada próxima da liga aditiva não se apresentaram muito representativos. Podemos ver, através da observação da Figura 4.5.2, mostrada a seguir, que houve uma tendência de que os dados experimentais se mantivessem constantes. Aparentemente os pares tempo-

temperatura não apresentam influências significativas para as ligas dessa composição.



**Figura 4.5.2** - Fração volumétrica das fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e Co em função do tempo. As temperaturas utilizadas são mantidas constantes.

Os resultados obtidos estão, em sua maioria, compreendidos entre 0 e 5% em volume das fases 2:17 e cobalto metálico. Os únicos pontos do diagrama de dispersão mostrado na Figura 4.5.2 que não se encontram nessa faixa de valores são pontos dos ensaios realizados a 1473K (1200°C) durante 2 e 5 horas.

Diferentemente do esperado, os resultados não apresentaram uma queda significativa ao longo dos experimentos. Esse fato pode estar relacionado com a forma com que o problema foi abordado. Talvez, a abordagem através de ataque de nital não tenha sido a escolha mais

apropriada. Talvez para as ligas com essa composição objetivada fosse mais eficiente a utilização de ácido crômico, revelando a fração volumétrica da fase 2:7. A própria concordância dos resultados obtidos através da simples análise microestrutural dos materiais obtidos e os resultados obtidos através da fração volumétrica não pode ser considerada muito significativa, devido à interdependência dos dois métodos de análise.



## 5- CONCLUSÕES

1. A interdependência entre as frações volumétricas das fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e cobalto livre e o par tempo-temperatura de redução foi comprovada somente para a composição objetivada de 34% de samário, para todas as condições de realização dos ensaios. Nos ensaios nos quais se objetivou 41% de samário, essa interdependência não ficou comprovada.
2. Dentre os materiais produzidos, aqueles obtidos após 24 horas a 1473K (1200°C) objetivando-se 34% de samário e após 24 horas a 1373K (1100°C), objetivando-se 41% de samário seriam adequados para a produção de ímãs em função da ausência de cobalto e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  na microestrutura, bem como a sua homogeneidade.
3. Nos ensaios realizados objetivando-se 34% de samário, o tempo de residência apresenta maior influência que a temperatura de reação na variação da fração volumétrica das fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e cobalto livre. Nos ensaios em que se objetivou 41% de samário, essa relação não ficou muito bem definida.
4. Devido à observação de campos de difusão em diversos ensaios, pode-se dizer que o processo de incorporação do samário ao cobalto

não é controlado pela difusão do samário para o interior das partículas de cobalto e sim pelo transporte do samário à superfície das partículas de cobalto.

5. No caso dos ensaios em que se objetivou 41% de samário, ficou clara a relação entre a fração volumétrica das fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e Co nas propriedades magnéticas da liga. A relação entre a presença dessas fases e suas influências indesejadas nos valores do campo de anisotropia magnetocristalina e da coercividade pôde ser comprovada.
6. Os ensaios de diferentes composições objetivadas e os resultados das análises feitas em MAV permitiram que o comportamento magnético típico das fases  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  pudesse ser observado. A fase 1:5 apresenta valores mais elevados para o momento magnético e mais baixos para a coercividade, em oposição aos valores obtidos para a fase 2:7. A fase 2:17 apresenta, como era esperado, propriedades deletérias para a liga obtida.

## 6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CECH, R. E.; "Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hydride reduction of oxides" - Journal of Metals, 26(2): 32-35, 1974.
- 2 CRAIK, D. J.; TEBBLE, R. S.; "Magnetic materials" - Wiley-Interscience, 1969.
- 3 HADFIELD, D., "Permanent magnets and magnetism" - 1<sup>st</sup> Ed., John Wiley & Sons, 1962.
- 4 PARKER, R. J.; "Advances in permanent magnetism" - 1<sup>st</sup> Ed., John Wiley & Sons, 1990.
- 5 STRNAT, K. J.; HOFFER, G.; "Magneto-crystalline anisotropy of  $\text{YCo}_5$  and  $\text{Y}_2\text{Co}_{17}$ " - IEEE Trans. Mag., MAG2, p.487, 1966.
- 6 DAS, D. K.; "Twenty million energy product samarium-cobalt magnet" - IEEE Trans. Magn. v. MAG-5, n. 3, p. 214-216, 1969.
- 7 WESTENDORP, F. F.; "On the coercivity of  $\text{SmCo}_5$ " - Sol. Sta. Comm., v.8, p.139-141, 1970.
- 8 MARTIN, D. L.; BENZ, M. G.; ROCKWOOD, A. C.; "Cobalt-samarium permanent magnet alloys: variation of lattice parameters with composition and temperature" - AIP Conf. Proc., v. 10, p. 583-587, 1973.
- 9 SAGAWA, M.; et alli; "New materials for permanent magnets on base of Nd and Fe" - Journal of Applied Physics, 55(6), p.2083, 1984.
- 10 HANITSCH, R. E.; "The applications of rare-earth magnets in electrical machines" - In: Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, v. 2, Sendai, Japan, 2000.
- 11 COEY, J. M. D.; SUN, H.; "Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare-earth intermetallic compounds in ammonia" - Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.87, p. L251-L254, 1990.
- 12 FIEPKE, J. W.; "Permanent magnet materials", - ASM Metals Handbook 10<sup>th</sup> Edition, ASM, p. 782-803, 1990.
- 13 NOGUEIRA, P. F.; "Incorporação de samário ao cobalto no processo redução-difusão", - Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, p. 1, 1998.

- 14 GE, W. Q.; WU, C. H.; CHUANG, Y. C.; "Reinvestigation of the Sm-Co binary system" – Z. Metallkunde, 84, 1993.
- 15 XIONG, J.; YAN, J.; "The Role of China's Rare Earth in the Globe" – In: Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, v. 1, Sendai, Japan, 2000.
- 16 WHEELER, P. M.; "Rare earth magnets beyond 2000 – The past predicts the future" – In: Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets, Pittsburgh, PA. 22-24 de outubro de 1990.
- 17 SERWAY, J. M.; "Física 3 para cientistas e engenheiros com física moderna" – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- 18 BATOCHIO, E.; "Obtenção e caracterização da liga  $\text{SmCo}_5$  obtida através do processo R-D" – Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, p. 3, 1994.
- 19 KUMAR, K.; "RETM<sub>5</sub> and RE<sub>2</sub>TM<sub>17</sub> permanent magnets development" - Journal of Applied Physics, v. 63, n.6, p. R13-R57, 1988.
- 20 CULLITY, B. D.; "Introduction to magnetic materials" – Addison-Wesley Publishing Company, Philippines, 1972.
- 21 WALLACE, W. E.; "Rare earth-transition metal permanent magnets" – Prog. Solid St. Chem., v. 16, p. 127-162, 1985.
- 22 MENTH, A.; NAGEL, H.; PERKINS, R. S.; "New high-performance permanent magnets based on rare earth-transition metal compounds" – Ann. Rev. Mater. Sci., v. 8, p. 21-47, 1978.
- 23 CAMPOS, M. F.; "Relações entre composição química, microestrutura e propriedades magnéticas em ímãs sinterizados do tipo  $\text{SmCo}_5$ " – Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, p. 101, São Paulo, 1995.
- 24 BUSCHOW, K. H. J.; DEN BROEDER, F. J. A.; "The cobalt-rich regions of the samarium-cobalt and gadolinium-cobalt phase diagrams" – J. Less-Comm. Met., v. 33, p. 191-21, 1973.
- 25 KHAN, Y.; "A contribution to the Sm-Co phase diagram" – Acta Cryst., v. B30, p. 861-864, 1974.
- 26 KHAN, Y.; QURESHI, Aa., H.; "On the thermal decomposition of  $\text{SmCo}_{5+x}$ " - Phys. Stat. Sol. (a), v. 28, p. 169-174, 1975.

- 27 MOFFAT, G. W.; "Sm-Co phase diagram. In: MASSALSKI, T. B. (editor) Binary alloy phase diagrams" - 2<sup>nd</sup> ed., v. 2, p. 1240-1241, 1992.
- 28 MAGAT, L. M.; MAKAROVA, G. M.; SOLINA, L. V.; YERMOLENKO, A. S.; SCHERBAKOVA, YE. V.; SHUR, YA. S.; "On the structure, phase transformations and coercive force of alloys on SmCo<sub>5</sub>. Fiz. Metal. Metalloved., v. 39, n. 2, p. 295-301, 1975.
- 29 SMEGGIL, J. G.; RAO, P.; LIVINGSTON, J. D.; KOCH, E. F.; "Thermal decomposition and magnetic behavior of SmCo<sub>5</sub>" – AIP Conf. Proc., v. 18, p. 1144-1148, 1974.
- 30 MARTIN, D. L.; SMEGGIL, J.; "Phase stability of SmCo<sub>5</sub>" – IEEE Trans. Magn., v. MAG-10, p. 704-707, 1974.
- 31 PERRY, A. J.; "The constitution of copper-hardened samarium-cobalt permanent magnets" – J. Less-Comm. Met., v. 51, p. 153-162, 1977.
- 32 PAN, S. A.; "A study of the decrease in coercivity at 750°C in a SmCo<sub>5</sub> magnet" – Chin. J. Met. Sci. Tech., v. 3, p. 328-332, 1987.
- 33 KUMAR, K.; DAS, D.; WETTSTEIN, E.; "E. high coercivity, isotropic plasma sprayed samarium-cobalt magnets" – J. App. Phys., v. 49, n. 3, p. 2052-2054, 1978.
- 34 BUSCHOW, K. H. J.; "On the eutectoid decomposition of CaCu<sub>5</sub>-type rare-earth cobalt phases" – J. Less-Comm. Met., v. 37, p. 91-101, 1974.
- 35 MARTIN, D. L.; "A metallographic method for the determination of crystal alignment in Co-R permanent magnets" – AIP Conf. Proc., v. 29, p. 614-615, 1976.
- 36 CATALDO, L.; LAFEVRE, A.; DUVRET, F.; COHEN-ADAD, M. TH.; ALLIBERT, C.; VALIGNAT, N.; "Binary system Sm-Co: revision of the phase diagram in the Co rich field" – J. of Alloys and Compounds, n. 241, p. 216-223, February, 2<sup>nd</sup>, 1996.
- 37 BUSCHOW, K. H. J.; VAN DER GOOT, A. S.; "Intermetallic compounds in the system samarium-cobalt" – J. Less-Comm. Met., v. 14, p. 323-328, 1968.
- 38 DERKAoui, S.; ALIBERT, C. H.; "Redetermination of the magnetic properties of fluid-quenched SmCo<sub>5</sub> magnets" – IEEE Trans. Magn., v. MAG-9, n. 3, p. 168-171, 1973.
- 39 WEI, Q. G.; CHANG, H. W.; YU, C. C.; Z. Metallkd., 84, 1993.

- 40 KHAN, Y.; In: Proceedings of the 11<sup>th</sup> Rare Earth Res. Conf., 11, p. 652-661, 1974.
- 41 YONG, W.; SHOUZENG, Z.; RUN, W.; PING, W.; "Lattice constants of RE-Co permanent magnet alloys" – Rare Met., v. 11, n. 1, p. 39-46, 1992.
- 42 BUSCHOW, K. H. J.; "Rare earth compounds In: WOLHFARTH, E. P. Ferromagnetic materials" – v. 1, p. 297-414, 1980.
- 43 DWORSCHAK, G.; KHAN, Y. A.; "A contribution of the magnetic properties of the RCo<sub>5</sub> intermetallic compounds" – J. Phys. Chem. Solids, v. 35, p. 1021-1022, 1974.
- 44 BENZ, M. G.; MARTIN, D. L.; "Mechanism of sintering in cobalt rare-earth permanent-magnet alloys" – J. Appl. Phys., v. 43, n. 7, p. 3165-3170, 1972.
- 45 MARTIN, D. L.; BENZ, M. G.; ROCKWOOD, A. C.; "Cobalt-samarium permanent magnet alloys: variation of lattice parameters with composition and temperature" – AIP Conf. Proc., v. 10, p. 583-587, 1973.
- 46 STRNAT, K. J.; STRNAT, R. M. W.; "Rare earth-cobalt permanent magnets" – J. Mag. Magn. Mat., v. 100, p. 38-56, 1991.
- 47 PARKER, R. J.; "Permanent magnet guidelines. Magnetic materials procedures association, MMPA PMG-88, 1988.
- 48 OGAWA, O.; "On basic studies of the reduction-diffusion process" – Metallurgical Rev. of MMIJ, 8(1), p. 1-21, 1991.
- 49 HERGET, C.; DOMAZER, H. G.; "Methods for the production of rare earth-3d metal alloys" – Goldschmidt Informiert, (35), p. 3-33, 1975.
- 50 KIMURA, N.; IWASAKI, S.; NAKAMURA, Y.; "Chemical diffusion in the production of Sm-Co alloys by reduction-diffusion processing" – Journal of the Japan Institute of Metallurgy, 54(1), p. 48-53, 1990.
- 51 BENEDUCE, F. N.; et alli; "Implementation of a new rare-earth industry in Brazil" – IPT, 2000.
- 52 ASTM – American Society for Testing and Materials; "E 562-99<sup>1</sup>: Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count" - fevereiro de 2000.