

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE ÍMÃS SmCo_5

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

PAULO ANTÔNIO PEREIRA WENDHAUSEN

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 1990

TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE IMÃS SmCo_5

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
FABRICAÇÃO MECÂNICA, APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA



Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein - Orientador

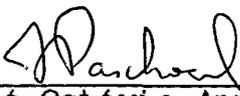


Prof. Dr. Ing. Berend Snoeijer - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein - Presidente



Prof. Dr. Ing. José Octávio Armani Paschoal



Prof. Dr. Eng. Orestes Estevam Alarcon

A meus pais, Renato e Francisca,
e a minha esposa Leide Márcia

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein, pela orientação e pelo apoio concedido na execução dessa dissertação.

Aos colegas do LABMAT/EMC - UFSC, pela atenção e auxílio na realização de ensaios, em particular aos colegas Waldyr Ristow Jr., Paulo Victor P. Marcondes e Marcos Flávio de O. Schiefler pelo apoio no trabalho experimental.

Aos Professores Berend Snoeijer e Orestes E. Alarcon, pelas sugestões e discussões realizadas.

Ao Dr. José Octavio A. Paschoal (IPEN), pelo acesso às facilidades laboratoriais.

Aos pesquisadores do IPEN, Rubens N. de Faria Jr., Hidetoshi Takiishi, Sílvia H.R. Caldas e Deives Monzani, pelas inúmeras análises e discussões realizadas.

Aos Doutores Wido Schreiner (Instituto de Física UFRGS) e ao Dr. Frank P. Missel (IFUSP), pelas análises de propriedades magnéticas.

Ao Eng^o Fernando José G. Landgraf (IPT) e ao Dr. Maurizio Ferrante, pelas análises de oxigênio.

À Eletromotores WEG e à FINEP, pelo suporte financeiro que viabilizou a realização desse trabalho.

À EMBRACO, pela oportunidade de utilização de suas facilidades laboratoriais.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos e pelo apoio financeiro concedido.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. DESENVOLVIMENTO DE ÍMÃS À BASE DE LIGAS DE TERRA-RARAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO	4
2.1 Introdução	4
2.2 ímãs de R-Co.....	7
2.2.1 ímãs de RCo_5 monofásicos	7
2.2.2 ímãs de RCo_5 multifásicos	8
2.2.3 ímãs de R_2Co_{17} monofásicos	8
2.2.4 ímãs de R_2Co_{17} multifásicos	10
2.2.5 ímãs de NdFeB	10
3. TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE ÍMÃS DE $SmCo_5$	12
3.1 Introdução	12
3.2 Processos de produção de ligas de Sm-Co	13
3.2.1 Características gerais dos processos	13
3.2.2 Comparação dos dois processos	17
3.2.3 Considerações a respeito da escolha do agente redutor	19
3.3 Moagem	22
3.4 Compactação sob campo magnético	24
3.5 Sinterização	25
3.6 Tratamento térmico	31

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1 Produção dos ímãs de SmCo_5	34
4.1.1 Preparação da liga base de SmCo_5	34
4.1.2 Moagem e ajuste da composição	38
4.1.3 Orientação e compactação do pó em campo magnético	39
4.1.4 Sinterização e tratamento térmico	41
4.2 Análises e ensaios realizados	44
4.2.1 Caracterização do material quanto as fases presentes e determinação do percentual das mesmas	44
4.2.2 Determinação da composição química	44
4.2.3 Determinação do rendimento do processo de redução-difusão	48
4.2.4 Determinação do tamanho de grão das amostras sinterizadas	49
4.2.5 Observação de domínios magnéticos	49
4.2.6 Determinação do tamanho de partícula e distribuição granulométrica	50
4.2.7 Medição da densidade	51
4.2.8 Ensaio de dilatométrica	52
4.2.9 Medição das propriedades magnéticas	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Processo de redução-difusão (R-D)	53
5.1.1 Otimização do rendimento do processo	54

5.1.2 Otimização da composição química e de fases da liga	59
5.1.3 Otimização da desintegrabilidade da liga	63
5.2 Lavagem e lixiviação da liga	69
5.3 Moagem e mistura	73
5.3.1 Moagem	73
5.3.2 Mistura da liga aditiva à liga base	80
5.4 Orientação e compactação do pó em campo magnético ...	82
5.5 Sinterização	84
5.5.1 Atmosfera de sinterização	84
5.5.2 Influência da composição química na densidade final dos ímãs	85
5.5.3 Influência da composição química na coercitividade	90
5.5.4 Influência da temperatura de tratamento térmico na coercitividade	91
5.5.6 Influência da temperatura de sinterização na coercitividade	93
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	95
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

RESUMO

Estudou-se o processo de obtenção de ímãs de SmCo_5 . O processo como um todo compreendeu as seguintes etapas: i) produção da liga base de SmCo_5 por processo de redução-difusão (R-D); ii) moagem da liga base; iii) ajuste da composição através da adição de uma liga de Sm_2Co_7 (obtida por fusão); iv) compactação do pó sob campo magnético; v) sinterização e tratamento térmico dos ímãs.

Os ímãs foram caracterizados através de análise química, microestrutural e de propriedades magnéticas. A composição química foi avaliada em termos de samário, cobalto, cálcio, e oxigênio, utilizando-se espectroscopia de energia dispersiva, fluorescência de raios-x e redução carbotérmica. Para análise microestrutural utilizaram-se técnicas de microscopia ótica e eletrônica (MEV) e as propriedades magnéticas, como a remanência e a coercitividade, foram avaliadas em magnetômetro de amostra vibrante.

Empregando-se condições de tempo e temperatura de 4 horas e 1150°C e excesso de cálcio de 40%, foi possível obter altos rendimentos combinados com um grau de desintegrabilidade satisfatório da liga. A liga base com a composição química e de fases desejada foi obtida empregando-se um excesso de Sm_2O_3 de 15%. A obtenção de uma microestrutura adequada à obtenção de boas propriedades magnéticas foi possível sinterizando-se ligas com teores de samário metálico em torno de 35% a 1100°C durante 1 hora. Valores de coercitividade intrínseca máximos (14,4 kOe) foram obtidos após tratamento térmico a 900°C , seguido de resfriamento rápido para a temperatura ambiente.

ABSTRACT

The powder metallurgy process to obtain SmCo_5 magnets was studied. The experimental work involved the following steps. i) SmCo_5 basic alloy preparation by reduction-diffusion process; ii) basic alloy milling; iii) composition control by adding a Sm_2Co_7 alloy obtained by fusion; iv) powder compacting under magnetic field; v) sintering and heat treatment of the magnets.

The magnets were characterized in terms of chemical composition, microstructure and magnetic properties. The Sm, Co and Ca contents were determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray fluorescence (X-rf) analysis and for the determination of the oxygen content, the carbothermic reduction method was employed. For microstructure evaluation, optical and electronic microscopy was used. The magnetic properties, such as remanence and coercitivity, were measured in a vibration sample magnetometer (VSM).

High yields of reaction and good disintegrability of the reaction products were obtained with combinations of time and temperature of 4 hours and 1150°C respectively, and calcium excess of 40%. The basic alloy with the desired chemical and phase composition, was obtained employing 15% excess of Sm_2O_3 . The best values of coercitivity and density of the magnets were obtained by sintering alloys with 35 wt% metallic samarium content at 1100°C for 1 hour. Maximum values of intrinsic coercitivity were obtained after heat treatment at 900°C , followed by rapid cooling to room temperature.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Ímãs permanentes têm ocupado um espaço cada vez maior na engenharia moderna. Talvez seja difícil encontrar uma classe de material que tenha aplicações tão variadas quanto a dos ímãs permanentes. Equipamentos de levitação, centrífugas de alta velocidade, motores e geradores, filtros, sistemas de ignição automotivos, chaves elétricas e relés são, apenas, algumas das aplicações dos ímãs permanentes na indústria moderna.

Nos últimos 20 anos, ligas intermetálicas de metais terras-raras com metais de transição têm sido alvo de intensa pesquisa. Atualmente, essas ligas têm adquirido um grande significado no campo de materiais para ímãs permanentes, especialmente em aplicações de tecnologia de ponta. Materiais para ímãs permanentes exigem, não só, um grande momento magnético, como, também, uma elevada resistência à desmagnetização por campos magnéticos externos (coercitividade). A anisotropia magnetocristalina nessas ligas, favorecida pelo forte ancoramento dos momentos magnéticos nos íons de metais terras-raras em uma direção preferencial, permite a obtenção de altos valores de coercitividade, enquanto que um alto valor do momento magnético é promovido pelos metais de transição (Co, Fe). A importância dessas ligas decorre, principalmente, da sua alta coercitividade, o que permite excelente fidelidade e máxima performance, mesmo em ambientes

altamente desmagnetizantes. Além disso, o alto produto de energia ($BH_{\text{máx}}$) desses ímãs - quase três vezes a dos melhores alnicos - permite a miniaturização, sem sacrifício da sua performance. O uso de tais ímãs miniaturizados tem grande significado onde a redução de peso e volume é uma consideração de projeto de grande importância, como é o caso de supercomputadores e veículos aero-espaciais.

Atualmente, as técnicas de metalurgia do pó são as mais amplamente utilizadas na fabricação dos ímãs à base de ligas de terras raras com metais de transição. O emprego destas técnicas reside no fato de que através da moagem podem-se obter partículas monocristalinas suficientemente pequenas a ponto de apresentarem as dimensões de um único domínio magnético. A monocristalinidade das partículas possibilita a sua orientação através de um campo magnético, em uma determinada direção, obtendo-se, assim, máxima magnetização. A ausência de paredes de domínio, por outro lado, permite a desmagnetização somente pelo mecanismo de rotação de domínios, o que favorece a obtenção de altos valores de coercitividade. A fim de que esses ímãs apresentem boa resistência mecânica e de que suas propriedades magnéticas não sejam degradadas pela oxidação, tem-se utilizado, com sucesso, a sinterização e a aglomeração das partículas com polímeros.

Várias são as ligas de terras raras com metais de transição atualmente desenvolvidas, destinadas a aplicação como materiais para ímãs permanentes. Dentre estas, aquelas à base de SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e NdFeB são as que encontraram maior aplicação em escala comercial, sendo que a primeira delas é hoje a responsável pela maior fatia do mercado de ímãs de

terras raras com metais de transição, apesar de que a tendência mundial seja a sua substituição por ligas de custo inferior, como é o caso das ligas de NdFeB.

O presente trabalho visa dar uma contribuição ao estudo do processo de obtenção de ímãs de SmCo_5 a partir de ligas produzidas por redução calciotérmica. O trabalho como um todo abrange as seguintes etapas:

- i) Obtenção da liga de SmCo_5 via redução calciotérmica;
- ii) moagem da liga e ajuste da composição;
- iii) compactação e alinhamento em campo magnético;
- iv) sinterização e tratamento térmico;
- v) análise microestrutural e determinação das propriedades magnéticas.

Esta pesquisa faz parte de um programa de desenvolvimento de ímãs à base de ligas de terras raras com metais de transição, que está sendo executado nesta instituição. A motivação para o desenvolvimento do presente trabalho deve-se, basicamente, à grande importância comercial das ligas de SmCo_5 e ao fato de que, uma vez obtido o domínio desta tecnologia de produção, ela servirá de base para trabalhos futuros, envolvendo o processamento de ligas de tecnologia mais complexa, como por exemplo, a liga de NdFeB.

CAPITULO 2

DESENVOLVIMENTO DE ÍMÃS À BASE DE LIGAS DE TERRAS-RARAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

Após o bem sucedido desenvolvimento dos ímãs Alnico, com produtos de energia superiores a 13 MGOe [1], observou-se que avanços futuros, em materiais para ímãs permanentes, seriam alcançados dando-se maior ênfase ao desenvolvimento de materiais baseando-se na anisotropia magnetocristalina, e não na anisotropia de forma, de modo a impedir a reversão magnética dos domínios e assim propiciar maiores valores de coercitividade. No entanto, para alcançar altos valores de coercitividade, torna-se necessário combinar a anisotropia magnetocristalina com a difícil nucleação de domínios reversos. Isto levou a estudos, por volta de 1960, para identificar fases com anisotropia cristalina (preferencialmente aquelas do tipo hexagonal e tetragonal) que combinassem alta saturação magnética com alta anisotropia magnetocristalina. Vários fatores levaram a escolha de compostos à base de terras-raras como possíveis candidatos a preencherem tais requisitos [2]. Entre estes fatores destacam-se os seguintes:

- i) Os elementos terra-raras apresentam ordenação magnética e altos momentos magnéticos a baixa temperatura [3];
- ii) devido a grande diferença entre os raios atômicos dos

elementos terras-raras e dos metais de transição como o Mn, Fe, Co e Ni, há uma tendência á formação de compostos intermetálicos [4]:

iii) trabalhos prévios [5] mostraram que muitos compostos intermetálicos exibem ordenação magnética devido ao acoplamento dos momentos magnéticos das terras-raras com o momento 3d dos elementos de transição.

Após vários estudos [6], observou-se que quase todas as terras raras formam compostos intermetálicos do tipo R_2T_{17} , RT_5 , R_2T_7 , além de várias fases metaestáveis. (R=terra rara e T= metal de transição). A utilização destes compostos como materiais para ímãs permanentes deve combinar os atributos básicos de alta saturação magnética, alta temperatura de Curie e alta anisotropia magnetocristalina [5]. Após a descoberta de Hoffer e Strnat [7] de uma anisotropia magnetocristalina excepcional no composto ferromagnético YCo_5 , intensas pesquisas foram realizadas objetivando o desenvolvimento de uma nova classe de materiais magnéticos baseando-se em compostos do tipo RCo_5 . Os esforços mais significativos foram no sentido de obter uma alta coercitividade nesses compostos visto que os mesmos já apresentam altos valores de saturação magnética. Melhorias na coercitividade foram conseguidas, a princípio, através da trituração e moagem [8]. Isto permitiu a obtenção de cristais suficientemente pequenos, do tamanho dos domínios magnéticos. Não apresentando paredes que pudessem se movimentar, estes cristais teriam a sua magnetização alterada somente por rotação. Se a anisotropia magnetocristalina do material fosse suficientemente alta, como é o caso dos compostos do tipo RCo_5 ,

esperava-se obter, pelo processo de moagem, altos valores de campo coercitivo. Neste sentido os primeiros êxitos foram alcançados com as ligas à base de SmCo_5 [9].

A densificação das partículas de pó, necessária a obter altos produtos de energia, foi conseguida inicialmente pelo método da compactação hidrostática combinada com deformação uniaxial. Buschow et al [10] obtiveram quase máxima densificação e produtos de energia da ordem de 20 MGOe utilizando esta técnica de densificação. Das [11] obteve os mesmos resultados utilizando métodos de sinterização. Sendo mais interessante do que a de densificação a frio, a tecnologia de sinterização avançou rapidamente. Westendorp [12] mostrou que a força coercitiva dos compactados de pó de SmCo_5 é muito sensível à temperatura de sinterização. Benz e Martin [13] obtiveram bons resultados utilizando um método de sinterização com fase líquida.

Após terem sido solucionadas as dificuldades tecnológicas, o samário foi parcialmente substituído por outros metais terras raras com o objetivo de aumentar os valores das propriedades magnéticas intrínsecas ou de reduzir custos de matéria prima [14,15]. Desde os primeiros avanços dentro desta classe de materiais, as ligas de R-Co (R= terra rara) e, mais recentemente, aquelas compostas de NdFe, têm formado a base para produção comercial e futuro desenvolvimento de ímãs permanentes. As ímãs de R-Co podem ser divididos, basicamente, em quatro categorias, dependendo do tipo da fase primária e da presença, ou não, de precipitados de segunda fase (ancoramento de paredes de domínio) nos contornos de grão. Estes são conhecidos como ímãs monofásicos e multifásicos, apesar de que

na prática todos os ímãs comerciais apresentam microestruturas multifásicas complexas. Todos os quatro tipos são geralmente fabricados por técnicas de metalurgia do pó.

2.2 ÍMÃS DE R-Co

2.2.1 ÍMÃS DE RCo_5 MONOFÁSICOS

Dentre os ímãs desta classe, aqueles à base de $SmCo_5$ constituem o tipo mais importante e mais largamente produzido na Europa [16]. Neles, a reversão magnética ocorre pela nucleação e crescimento de domínios em grãos individuais. As paredes de domínio movem-se facilmente dentro dos grãos, mas os contornos de grão impedem o seu movimento intercrystalino. Altos valores de coercitividade são alcançados produzindo-se uma microestrutura cujos contornos de grão apresentam boas propriedades de ancoramento juntamente com baixa densidade de defeitos. Tais defeitos podem nuclear domínios reversos, como é o caso dos precipitados de Sm_2Co_{17} . A observação direta de domínios reversos tem mostrado que em ímãs de $SmCo_5$, tratados termicamente a temperaturas muito altas, a coercitividade é limitada devido ao fraco ancoramento dos domínios nos contornos de grão. Por outro lado, quando tratados a temperaturas muito baixas, a coercitividade é limitada por excesso de sítios de nucleação, provavelmente precipitados de Sm_2Co_{17} . Somente com temperaturas da ordem de $900^{\circ}C$ foi alcançada uma densidade suficientemente baixa de defeitos em contornos de grão com propriedades de ancoramento que possibilitam alcançar altos valores de coercitividade [17].

2.2.2 ÍMÃS DE RCo_5 MULTIFÁSICOS

Logo após a confirmação do $SmCo_5$ como material para ímãs permanentes, foram desenvolvidas ligas contendo cobre juntamente com terras raras e cobalto. Estas tornaram-se conhecidas como a família de ligas endurecidas por precipitação $R(Cu,Co)_5$. Altos valores de coercitividade podem ser alcançados, mesmo em materiais obtidos por fusão, quando realizados tratamentos térmicos que produzam a precipitação de uma segunda fase. Observou-se que a adição de cobre aumenta a estabilidade e a região de homogeneidade da fase RCo_5 , além de permitir a introdução do ferro na estrutura produzindo um aumento na saturação magnética. Isto levou ao desenvolvimento das chamadas ligas endurecidas por precipitação do tipo $(Sm,Ce)(Co,Cu,Fe)_z$ onde $z = 5,0 - 6,8$ [18]. A análise metalográfica destas ligas tem revelado a presença de uma dispersão de precipitados de $R_2(Co,Fe)_{17}$ na matriz de $R(Co,Cu)_5$, coincidente com a ocorrência de valores máximos de coercitividade [19]. A observação de domínios tem mostrado que a coercitividade é controlada pelo ancoramento de paredes de domínio nos precipitados de segunda fase.

2.2.3 ÍMÃS DE R_2Co_{17} MONOFÁSICOS

Já nos primeiros estudos, que visavam identificar, entre as diversas ligas do sistema R-Co, aquelas possíveis de serem utilizadas como materiais para ímãs permanentes, observou-se que os compostos de R_2Co_{17} apresentavam tanto a

temperatura de Curie como a saturação magnética superiores àquelas de RCo_5 . No entanto, na maioria dos compostos do tipo R_2Co_{17} binários, a direção preferencial do vetor de magnetização está no plano perpendicular ao eixo hexagonal ou romboedral (preferência planar) [20]. Isto impede o desenvolvimento de coercitividade devido a possibilidade de livre rotação do vetor de magnetização no plano. No entanto, foi mostrado que a substituição do cobalto por Fe (até 50% da quantidade total de elementos de transição) induz uma mudança da preferência planar para preferência axial. Acreditava-se que os valores de anisotropia magnetocristalina obtidos com as ligas Sm_2Co_{17} eram suficientemente altos para qualificá-los como ligas para ímãs permanentes [21]. No entanto, os esforços para obter uma força coercitiva substancial nestas ligas, utilizando técnicas da metalurgia do pó, até o momento não tem sido bem sucedidos. Todavia, com introdução de pequenas quantidades de outros elementos de transição como o Cr e o Mn, conseguiu-se um aumento da anisotropia magnetocristalina suficiente para obter um ímã monofásico de $Sm_2(Co,Fe,Mn,Cr)_{17}$ com boa coercitividade [22]. Como no caso do $SmCo_5$, as paredes de domínio movem-se facilmente dentro dos grãos e a coercitividade depende fortemente do ancoramento das mesmas nos contornos de grão e do baixo número de sítios de nucleação. Todavia, o alcance destas condições não tem sido tão fácil quanto no caso dos ímãs de $SmCo_5$. Isso tem impedido a transferência da tecnologia de produção destes ímãs para a escala comercial.

2.2.4 ÍMÃS MULTIFÁSICOS DE R_2Co_{17}

A variação da razão terra rara/metálico de transição em ligas do tipo $R(Co,Cu,Fe)_2$ de 1:5-6,8 para 1:7-8, levou a melhorias nas propriedades magnéticas. A partir de 1977, foi obtido um aumento na coercitividade destas ligas através da introdução de pequenas quantidades de metais de transição dos grupos 4B e 5B, como por exemplo Zr [23], Ti [24] e Hf [25]. Microestruturas muito complexas foram obtidas através de tratamentos térmicos, os quais tem uma influência bastante profunda nas propriedades magnéticas: particularmente na coercitividade e no comportamento de magnetização e desmagnetização. A microestrutura obtida, coincidente com máximos valores de coercitividade, consiste em uma rede de macias de $Sm_2(Co,Fe)_{17}$ separadas por contornos coerentes de $Sm(Co,Cu)_5$ [26]. Lamelas finas de $Sm_2(Co,Fe,Cu,TM)_{17}$ (TM = metal de transição dos grupos 4B e/ou 5B) apresentam-se dentro das fases de $Sm_2(Co,Fe)_{17}$ e $Sm(Co,Cu)_5$.

2.2.5 ÍMÃS DE NdFeB

Em 1980 foi iniciada uma série de trabalhos visando o desenvolvimento de uma segunda geração de ímãs de terras raras com metais de transição baseadas em ligas de neodímio-ferro. Estes trabalhos originaram-se de considerações econômicas, pois a fração de neodímio nos minérios de terras raras é muito maior do que a de samário e além disso a substituição do cobalto pelo ferro é incontestavelmente muito vantajosa.

A primeira dificuldade encontrada no desenvolvimento de ligas de Nd-Fe foi o fato de que as mesmas, quando comparadas com aquelas à base de Sm-Co, somente apresentam boas propriedades magnéticas quando contituidas de fases metaestáveis difíceis de serem obtidas por tratamentos térmicos convencionais. A obtenção de tais fases metaestáveis foi inicialmente conseguida através de técnicas de solidificação rápida [27]. Mais tarde pesquisadores da URSS descobriram [28], que a fase de NdFe poderia ser estabilizada pela adição de boro, mas não relataram nenhuma aplicação industrial em suas publicações [29]. Isso, no entanto, abriu o campo de fabricação de ímãs de NdFe por métodos convencionais de metalurgia. Em 1984 Sagawa et al [30] publicaram resultados de estudos sobre compostos ternários de terras raras, ferro e boro. Em particular a liga com a composição na faixa de 12at%Nd-6at%B-82at%Fe (aproximadamente igual a composição usada pelos pesquisadores russos) apresentou excelente potencial como material para ímãs permanentes. O composto possui uma estrutura tetragonal, com uma forte anisotropia uniaxial e uma temperatura de Curie de 585 K. Os primeiros ímãs permanentes foram produzidos por técnicas de metalurgia do pó, utilizando-se uma liga com a composição de 15at%Nd-8at%B-77at%Fe, obtendo-se produtos de energia acima de 35 MGOe. Atualmente, a maior dificuldade para uma aplicação mais universal dos ímãs de NdFeB tem sido a sua baixa estabilidade térmica, o que limita o seu uso à aplicações dinâmicas onde a temperatura máxima de trabalho situa-se em torno de 80°C.

CAPÍTULO 3

TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE ÍMÃS DE SmCo_5

3.1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as técnicas de metalurgia do pó são as mais amplamente empregadas na manufatura de ímãs permanentes à base de ligas de terras raras com metais de transição. O processo básico consiste na preparação da liga por um dos diversos métodos existentes, moagem da liga, ajuste da composição, compactação do pó sob campo magnético, sinterização dos compactados, tratamento térmico do produto sinterizado, usinagem e magnetização. O fluxograma mostrado na figura 1 apresenta os passos fundamentais do processo:

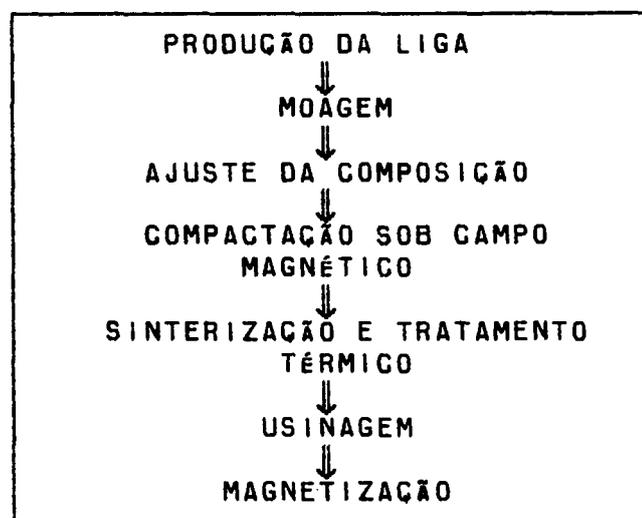


Figura 1 - Fluxograma da produção de ímãs de SmCo_5

3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE LIGAS DE Sm-Co

Do ponto de vista metalúrgico, os processos para a produção de ligas de samário-cobalto (Sm-Co) podem ser divididos em dois grupos: fusão e redução calciotérmica.

3.2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS PROCESSOS

a- Processo de fusão

O processo consiste em uma primeira etapa na qual é obtido o samário metálico ou uma liga mãe de Sm-Co e uma segunda etapa de fusão do metal terra-rara ou da liga mãe com quantidades apropriadas de cobalto para a formação da liga desejada. As temperaturas de fusão situam-se na faixa de 1250°C - 1400°C . Nessas temperaturas, os metais terras-raras reagem fortemente com a maioria dos componentes da atmosfera (O_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2O), bem como com o material do cadinho [31].

Dessa forma, a fusão de tais ligas requer condições que evitem reações paralelas que, seletivamente, reduzem o teor de samário metálico. A fusão pode ser realizada em forno a arco ou indução [32]. No processo de fusão a arco, são necessárias fusões repetidas da liga para se obter um grau de homogeneidade satisfatório. Isso leva a grandes perdas de samário devido a sua alta volatilidade [33]. Além disso, a capacidade de produção desse processo é bastante limitada, restringindo a sua aplicação em escala industrial. Por outro lado, o baixo custo do equipamento envolvido e a possibilidade de obtenção de ligas com alta pureza viabilizam o seu emprego em escala laboratorial

[34,35]. O método de fusão por indução tem a vantagem de possibilitar a produção de maiores quantidades de liga, além de levar a uma homogeneização mais efetiva, propiciada pela interação do campo induzido e das correntes de Eddy no metal fundido. Essas vantagens são, no entanto, contrapostas pelo alto custo inicial do equipamento.

b- Processo de redução calciotérmica

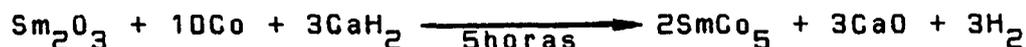
A forma comercialmente disponível do samário é, principalmente, o óxido. Por esse motivo, logo no início do desenvolvimento dos ímãs à base de ligas de samário e cobalto, procurou-se desenvolver algum processo através do qual os óxidos de samário mais o cobalto pudessem ser convertidos diretamente em ligas do tipo Sm-Co.

Nesse sentido, foram desenvolvidas, quase que simultaneamente por R.E.Cech [36] e C.Hergert [32], duas variáveis do processo de redução calciotérmica: o processo de redução-difusão (R-D) e o de co-redução, respectivamente.

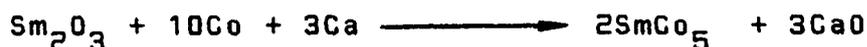
b1- Processo de redução-difusão

R.E.Cech [36] empregou o processo de redução calciotérmica, primeiramente, com o objetivo de produzir pós de samário e então fundi-los juntamente com o cobalto para a formação da liga. Essa idéia foi logo abandonada em favor de uma etapa de difusão entre o samário e o pó de cobalto para formar a liga "in situ" após a redução. A reação foi projetada para se a liga na forma de pó o mais fino possível. Isso requereu um tamanho de

partícula muito pequeno do óxido de samário e do pó de cobalto, além de uma mistura bastante homogênea desses com o agente redutor. Devido à alta ductilidade do cálcio metálico, Cech utilizou o hidreto de cálcio [36] o qual é bastante frágil e pode ser facilmente pulverizado. Esquematicamente o processo pode ser representado pela seguinte reação :



A preparação de pós suficientemente finos para serem utilizados diretamente na fabricação de ímãs não foi bem sucedida e, por razões de ordem econômica, o processo foi, então, baseado em pó de cobalto de granulometria comercial e cálcio granular. O processo pode ser representado pela seguinte equação:



O processo de redução-difusão, conforme descrito por Cech, foi realizado sob atmosfera de hidrogênio à temperatura de 1150⁰C, durante 3 horas. Como produto ele obteve uma massa parcialmente sinterizada, constituída de partículas de óxido de cálcio dispersas entre as partículas da liga. Antes da etapa de separação do CaO, foi realizada uma operação de desintegração da massa sinterizada mediante a exposição desta em uma atmosfera de nitrogênio úmido. Dessa forma o óxido de cálcio é hidratado segundo a reação:



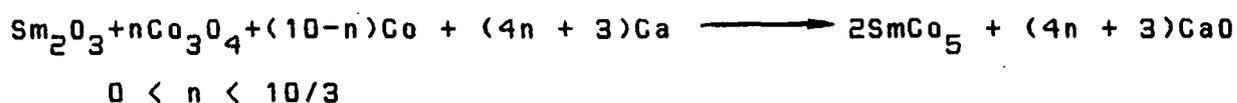
A hidratação do óxido é acompanhada por um aumento de volume e, como o óxido encontra-se fortemente agregado à liga, essa expansão resulta na fragmentação da massa sinterizada. Para a separação do óxido de cálcio da liga, Cech [36] utilizou um processo de decantação em água, combinado com lixiviação em ácido e filtração.

b2- Processo de Co-redução

Quando C. Hergert [32] iniciou suas pesquisas com o processo de redução calciotérmica, ele partiu de duas idéias:

- i) Uma distribuição uniforme do cálcio em todas as partes da mistura seria melhor realizada utilizando-se vapor de cálcio, o que poderia facilmente ser conseguido através de vácuo;
- ii) poder-se-ia obter um balanço de energia aproximadamente nulo da reação entre o cálcio e o óxido de samário, se fosse adicionado à mistura um óxido fortemente exotérmico, como o óxido de cobalto.

Devido à redução simultânea do samário e do óxido de cobalto, Hergert denominou esse processo de "Processo de co-redução", o qual pode ser descrito pela reação:



O processo de co-redução, como desenvolvido por Hergert, é realizado da seguinte forma: primeiramente é feita a mistura

dos componentes - óxido de cobalto, cobalto metálico, óxido de samário e cálcio granulado - em um misturador mecânico. A mistura é compactada e colocada em um cadinho de aço recoberto internamente com cálcia sinterizada. O cadinho é então selado por soldagem de uma tampa, a qual é provida de um longo tubo para evacuação, e então colocado em uma retorta. O conjunto (retorta + cadinho) é evacuado, aquecido até a temperatura de 1000°C e mantido nesta temperatura durante duas horas. Durante essa etapa, o tubo é selado pelo cálcio que se deposita na parte fria do mesmo. Como produto da reação obtem-se uma massa sinterizada a qual é triturada, moída e colocada em um recipiente com água para a separação do cálcio por decantação. Por fim, a massa é lixiviada para eliminação dos últimos traços de cálcio e óxidos de samário residuais.

3.2.2 COMPARAÇÃO DOS DOIS PROCESSOS [33]

a) Requisitos para as Matérias-Primas

No processo de fusão, tanto o samário como o cobalto são empregados na forma metálica. Como o samário é altamente reativo, este se deteriora rapidamente quando exposto na atmosfera, sendo, portanto, necessários cuidados especiais no seu manuseio. No processo de redução calciotérmica, por outro lado, o samário é empregado na forma de óxido, o que não impõe nenhum problema de manuseio.

b) Material do Cadinho

O samário fundido é altamente corrosivo e, em princípio, nenhum material é completamente resistente ao seu

ataque. Nitreto de boro, tântalo e alumina recritalizada são alguns dos materiais sugeridos. Todos esses materiais são muito caros e sua vida útil é curta, possibilitando apenas poucas corridas. No processo de redução calciotérmica o samário metálico produzido é rapidamente convertido em liga pela interdifusão com o cobalto e, portanto, o tempo de contato é curto. Além disso, a temperatura de operação é bastante inferior à do processo de fusão, de tal forma que a reação ocorre, predominantemente no estado sólido.

c) Operação

O processo de fusão por indução é relativamente simples, mas requer equipamentos de custo elevado como fornos de indução, e ambientes com atmosfera controlada. Tendo em vista a grande diferença entre os pontos de fusão do cobalto e do samário, ocorrem, neste processo, grandes perdas de samário. O processo de redução calciotérmica, por outro lado, não demanda um investimento elevado em equipamentos, visto que fornos de resistência são relativamente mais baratos e não são necessários ambientes com atmosfera controlada para o manuseio do óxido de samário.

d) Qualidade do Pó da Liga

Através do processo de fusão por indução podem-se obter ligas bastante homogêneas. Como a fusão é feita em atmosfera de gás inerte, os teores de oxigênio de tais ligas são bastante baixos, variando de 100 a 1000 ppm após a etapa de trituração. Além disso, a pureza da liga é muito pouco afetada e o pó da mesma, obtido em condições ótimas, produz os ímãs de

melhor qualidade.

3.2.3 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA ESCOLHA DO AGENTE REDUTOR [37]

A escolha do agente redutor envolve uma série de considerações, dentre as quais a mais importante é a possibilidade termodinâmica de ocorrência da reação de redução, a qual, em uma primeira etapa, pode ser avaliada através da variação da energia livre padrão da reação. Segundo esse critério, a variação negativa da energia livre padrão é a condição necessária para que se processe a reação. Dessa forma, considerando-se somente a redução do Sm_2O_3 , verifica-se através do diagrama de Ellingham (fig.2) que a redução do mesmo só é possível com poucos metais como o Ca, Th, La. Devido a pequena diferença entre as energias livres de formação dos óxidos desses elementos e do Sm_2O_3 deve-se esperar a redução apenas parcial desse último. No entanto, essa reação de redução é favorecida quando combinada com a formação da liga "in situ", realizada através da adição de cobalto. A formação da liga torna a atividade menor do que a unidade, criando assim melhores condições para que a reação ocorra. Embora uma variação negativa de energia livre padrão seja o critério principal para a ocorrência da reação de redução, a mesma poderá, também, ocorrer em casos onde essa variação de energia é positiva. Para que isso ocorra, a condição necessária é que um dos produtos da reação esteja na forma de gás, de tal forma que o mesmo possa ser extraído da zona de reação. Isso leva a uma perturbação do equilíbrio da reação dado pela constante

"K" (equação 1) e mais produto terá que ser formado no sentido de reestabelecê-lo.

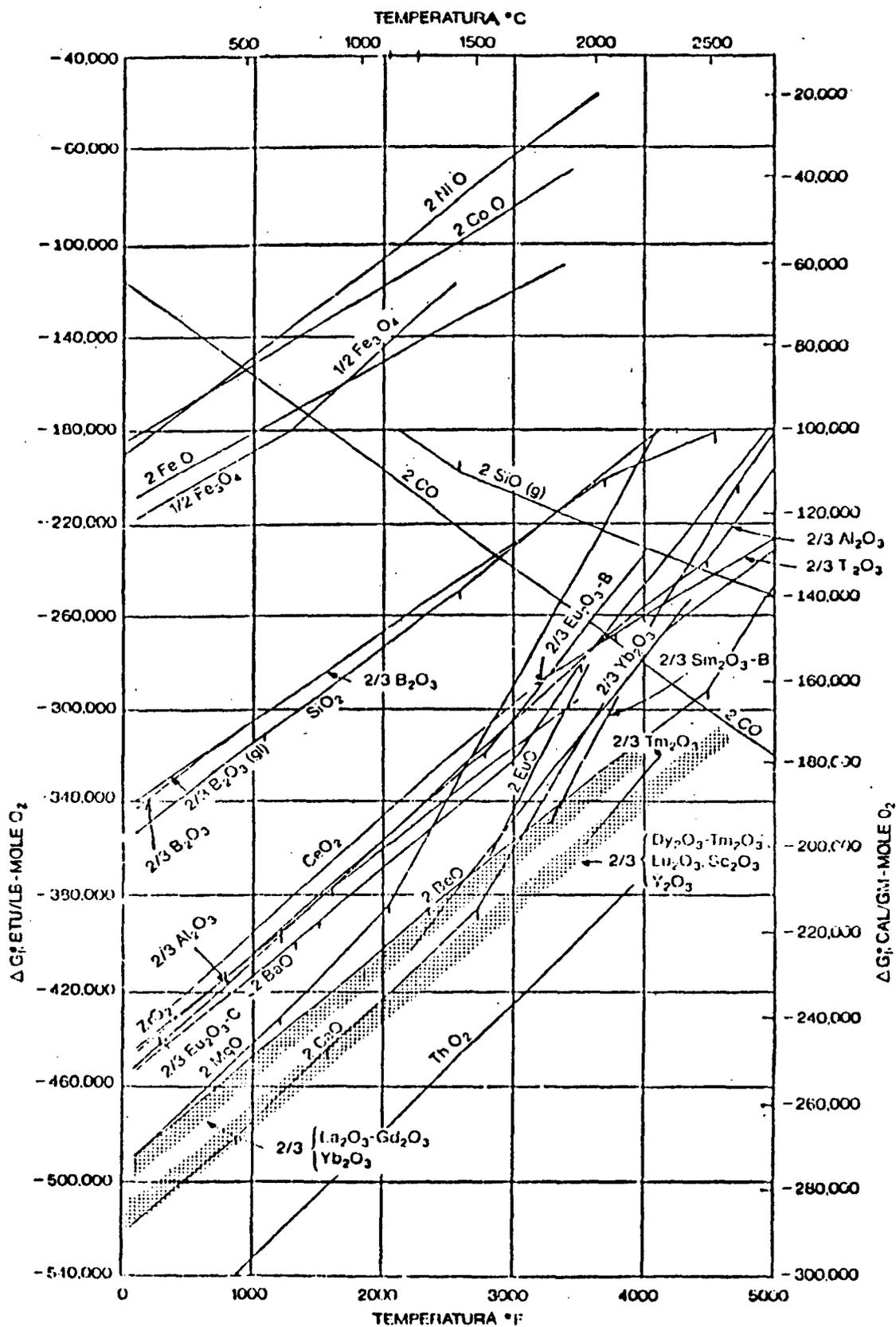


Figura 2 - Diagrama de Ellingham

Assim, a extração contínua de um dos produtos permitirá que a reação prossiga até a completa redução do óxido.

$$k = \frac{\text{conc. produtos}}{\text{conc. reagentes}} \quad (\text{equação 1})$$

Apesar das grandes vantagens que traria um processo dessa natureza, como a eliminação de uma segunda etapa de separação dos produtos da reação, o mesmo esbarra em limitações práticas.

Geralmente quando se aplica um processo de redução metalotérmica, objetiva-se a formação de uma liga ou metal na forma fundida juntamente com uma escória que flutue no banho, a fim de se poder separar os produtos da reação. Entretanto, isso requer, de acordo com Dautzenberg [38], uma diferença de calor de formação dos óxidos do agente redutor e do metal desejado de aproximadamente 72 Kcal/g-mol. No caso da redução do Sm_2O_3 , com algum dos metais anteriormente citados, essa diferença é muito pequena, não permitindo a separação dos produtos como se deseja. Por outro lado, como a quantidade de calor liberada na reação é muito pequena, a sinterização das partículas também o é, obtendo-se o material ao final do processo na forma de pó. No caso das ligas de Sm-Co utilizadas na fabricação de ímãs, isto é vantajoso visto que no seu processamento essas ligas devem sofrer um processo de moagem.

Além das considerações anteriormente alinhadas para a escolha do agente redutor, outros fatores a serem considerados são:

- i) Total isenção de formação de ligas entre o agente redutor e os metais envolvidos na formação da liga;
- ii) baixo custo do agente redutor;

- iii) o manuseio do agente redutor deve dispensar o uso de técnicas sofisticadas;
- iv) o agente redutor deve possuir alta pureza, caso contrário as impurezas poderão incorporar-se à liga formada;
- v) o agente redutor deve possuir pontos de fusão e ebulição suficientemente altos a fim de evitar perdas por evaporação;
- vi) facilidade de separação dos compostos formados com o agente redutor.

3.3 MOAGEM

O propósito da operação de moagem é obter um pó com as seguintes características [39]:

- i) Tamanho de partícula tal que após a sinterização resulte em um corpo sinterizado com uma combinação ótima de força coercitiva e densidade;
- ii) As partículas de pó devem ser monocristalinas, a fim de que possam ser idealmente alinhadas em um campo magnético;
- iii) A quantidade de oxigênio absorvido por oxidação deve ser mantida no nível mais baixo possível.

É bem sabido que a coercitividade do pó de SmCo_5 aumenta à medida que decresce o tamanho de partícula. No entanto, não se sabe de que forma a coercitividade do sinterizado é afetada pelo tamanho de grão, visto que é experimentalmente difícil manter constantes outras variáveis

como densidade, composição química e teor de oxigênio. Isso tudo depende da origem da coercitividade do sinterizado de SmCo_5 , a qual pode ser bem diferente daquela do pó. Apesar disso, parece que as propriedades magnéticas do pó, como a coercitividade e a retangularidade da curva de histerese, são parâmetros apropriados para selecionar aquelas condições de moagem, que resultam em altos valores de coercitividade após a sinterização [40].

Deve ser observado, contudo, que com o tamanho de partícula decrescente a quantidade de oxigênio absorvida por oxidação cresce, o que, por sua vez, afetará a coercitividade negativamente. O mesmo raciocínio é válido também para a densidade do material; em geral a sinterabilidade aumenta com o tamanho de partícula decrescente, no entanto o teor de oxigênio crescente tem uma influência negativa na densidade final [39].

As condições de moagem que levam às características requeridas para o pó dependem do tipo de equipamento de moagem e do meio de moagem. A moagem pode ser realizada em moinho de bolas ou atritor sob líquidos orgânicos como ciclo-hexano, tolueno ou freon, sendo que, nestes casos, o líquido deve ser eliminado após a moagem, por um processo de secagem por meio de vácuo ou gás quente. O moinho de jato também tem sido utilizado, apresentando como vantagem em relação aos anteriores a eliminação da etapa de secagem [41].

Em qualquer caso os parâmetros críticos a serem controlados durante a moagem são o tamanho de partícula, a distribuição de tamanhos de partícula e a oxidação. A moagem por tempo muito curto produz partículas policristalinas, as quais não se alinham apropriadamente ou não sinterizam

completamente, enquanto que a moagem realizada em tempo muito prolongado leva a uma oxidação excessiva da liga, afetando negativamente a coercitividade e a sinterabilidade [42].

3.4 COMPACTAÇÃO SOB CAMPO MAGNÉTICO

Para se obter um compactado com máxima magnetização as partículas de pó devem ser magneticamente alinhadas e compactadas, de tal forma que seus eixos de mais fácil magnetização sejam paralelos. A compactação pode ser realizada em matriz uniaxial ou isostaticamente. Campos elevados e homogêneos são requeridos para produzir um alto grau de uniformidade de alinhamento das partículas. O campo aplicado pode ser dc (corrente contínua), pulsado, ou uma combinação de ambos. O grau de alinhamento é influenciado pela forma e distribuição das partículas, magnitude do campo magnético e pressão de compactação [41]. Foi verificado que a direção do campo magnético aplicado, relativamente à direção de compactação, afeta o grau de alinhamento (razão M_r/M_s) [43]. A compactação sob campos magnéticos transversais produz propriedades magnéticas 10% mais elevadas do que aquelas obtidas com campo axial. De uma forma geral, o grau de alinhamento das partículas cai com o aumento da pressão de compactação e aumenta com o crescimento do campo aplicado. Uma pressão muito baixa produz compactados com resistência insuficiente para serem manuseados, enquanto que a magnetização em campos muito elevados dificulta a desmagnetização dos compactados [44]. Essa magnetização residual causa o esboroamento dos compactados quando retirados da matriz de

compactação. P.A. Naastepad [39] obteve graus de alinhamento da ordem de 97% empregando campos de 10kOe e pressão de 300MPa. A densidade verde obtida foi equivalente a 50% da teórica.

A compactação isostática é realizada em pós pré-alinhados em um campo pulsado, os quais são três vezes mais elevados que aqueles usados na compactação em matriz uniaxial. A compactação isostática praticamente não afeta o alinhamento das partículas, e por isso conseguem-se compactados mais densos e com maior grau de alinhamento das partículas [41].

3.5 SINTERIZAÇÃO

O resultado da sinterização deve ser uma combinação ótima de densidade e força coercitiva. Uma alta densidade é necessária para que se tenha uma alta magnetização por unidade de volume e para a estabilidade do material. Uma porosidade aberta (>10%) permitirá a degradação das propriedades magnéticas do material quando exposto ao ambiente [40].

Os parâmetros que determinam a densidade e a força coercitiva, obtidas após a sinterização, são [39]:

- i) Excesso de samário em relação a composição estequiométrica do SmCo_5 ;
- ii) Temperatura de sinterização;
- iii) Densidade após a compactação;
- iv) Teor de oxigênio;
- v) Taxa de Resfriamento.

Foi verificado, que para obter altos valores de densidade e coercitividade, a composição da liga deve ser

levemente superior à composição estequiométrica do SmCo_5 (33,8% em peso) [45], ou seja, a fase de Sm_2Co_7 deve estar presente durante a sinterização. Segundo Gessinger [46], o papel da fase Sm_2Co_7 no mecanismo de sinterização pode ser entendido no sentido de que a sua presença irá fixar a composição do SmCo_5 naquela correspondente ao equilíbrio dessa fase com o Sm_2Co_7 , conforme pode ser visto na figura 3.

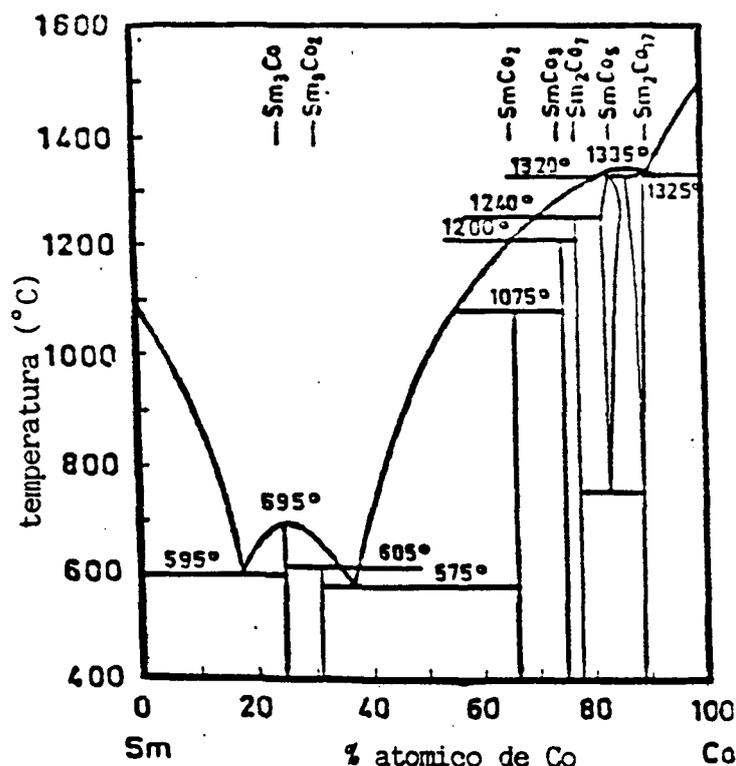


Figura 3 - Diagrama de fases do sistema samário-cobalto [47]

Provavelmente, na estrutura deficiente em cobalto (SmCo_{5-x}) existem lacunas, as quais são consideradas responsáveis pelo transporte de material durante a sinterização. Durante o processamento do material e, em especial, após a moagem, quando o pó apresenta uma superfície livre consideravelmente alta, o processo de oxidação seletiva do samário desvia a composição para um teor de cobalto maior, diminuindo, assim, o percentual

de Sm_2Co_7 na liga. Dessa forma, enquanto o Sm_2Co_7 está presente, a composição do SmCo_{5-x} se mantém constante. No entanto, quando a fase de Sm_2Co_7 tiver sido totalmente consumida, a fase de SmCo_{5-x} começará a desviar a sua composição para um teor de cobalto mais elevado e as lacunas começarão a desaparecer [46].

M.G.Benz [45] observou que um aumento da taxa de encolhimento e do Hci ocorrem simultaneamente quando o teor de samário excede à quantidade estequiométrica. Segundo ele, isso sugere que as mesmas composições que aumentam a taxa de encolhimento também levam a uma estrutura que aumenta o Hci. Das considerações a respeito do mecanismo de sinterização feitas anteriormente, observou-se que determinadas composições levam a um rápido encolhimento através do aumento da concentração de lacunas de cobalto. Segundo M.G.Benz [45], isso sugere que deve existir uma relação entre as estruturas com defeitos pontuais (lacunas) influenciando o encolhimento e o Hci. Teoricamente, o Hci para as ligas de SmCo_5 deveria aproximar-se do campo anisotrópico H_A , cujo valor situa-se entre 300-400kOe [48]. No entanto, os melhores valores de coercitividade encontrados até o momento são da ordem de 15% dos valores teóricos. A explicação desse fenômeno, baseada em estudos de pós de ligas, sugere um mecanismo de nucleação de domínios na superfície das partículas. Um defeito estrutural na superfície de uma partícula torna favorável a nucleação de um domínio reverso com um baixo campo desmagnetizante. Uma vez nucleado esse domínio reverso, ele rapidamente "espalha-se" pela partícula, revertendo a magnetização completamente. Através da variação da concentração de defeitos na superfície

das partículas, o Hci pode ser variado de um alto para um baixo valor [49]. Benz [45] sugeriu que em estruturas sinterizadas deve ocorrer um fenômeno semelhante, e que tais defeitos devem encontrar-se nos contornos de grão. As observações, por microscopia ótica e eletrônica, mostraram que essas regiões eram praticamente livres de defeitos, exceto por alguns precipitados de Sm_2Co_7 , Sm_2O_3 e poros residuais. Benz [45] postulou então que os defeitos importantes para o Hci devem ocorrer em nível atômico, e que altos valores de coercitividade são alcançados quando a estrutura de defeitos é menos favorável a nucleação de domínios reversos na superfície dos grãos.

A variação da coercitividade intrínseca (curva "a") e da densidade (curva "b") com a temperatura de sinterização, segundo observado por Naastepad [39], está representada na figura 4.

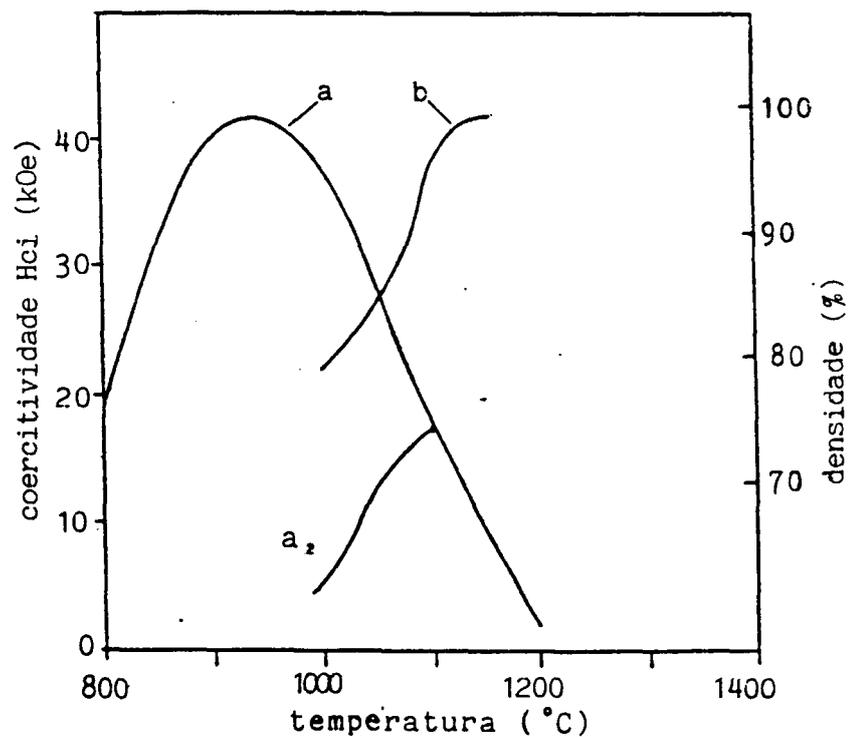


Figura 4 - Coercitividade e densidade em função da temperatura de sinterização [39]

Como pode ser observado na curva "b", Naastepad [39] obteve densidades superiores a 90% somente com temperaturas acima de 1100°C . Abaixo dessa temperatura, apesar de se obterem valores superiores de coercitividade intrínseca, a densidade alcançada não é suficiente para evitar o envelhecimento decorrente da oxidação interna do material. Como será discutido posteriormente, o valor da coercitividade de ímãs sinterizados à temperaturas mais altas poderá ser elevado através de um tratamento térmico realizado em temperaturas mais baixas. Sinterizações a temperaturas mais baixas levam a uma densidade que é insuficiente para evitar o envelhecimento. O efeito desse envelhecimento pode ser um decréscimo na coercitividade e/ou uma diminuição da retangularidade da curva de desmagnetização. A curva a_2 da figura 4 representa os valores da coercitividade intrínseca após um teste de envelhecimento por duas semanas ao ar, como função da temperatura de sinterização. Pode-se observar que ímãs não envelhecíveis foram obtidos empregando-se temperaturas de sinterização acima de 1100°C , o que coincide com a valor mínimo de temperatura necessário para se alcançarem densidades da ordem de 90%. Naastepad [39] observou também que a densidade final será influenciada pela densidade a verde. No entanto, altos valores de densidade (acima de 95%) somente são obtidos se o teor de oxigênio for mantido abaixo de 0,5% em peso. Em amostras com teores de oxigênio em torno de 0,3% em peso, Naastepad obteve densidades finais de 97% partindo de densidades verdes de apenas 50%.

Naastepad [43] observou que coercitividade dos ímãs é altamente influenciada pela taxa de resfriamento dos mesmos para a temperatura ambiente (fig.5) e que tal redução ocorre

também após curtos tempos de aquecimento a temperaturas próximas de 700°C . Den Broeder [17] sugere que esses fatos estejam associados a decomposição eutetóide do SmCo_5 (fig.1).

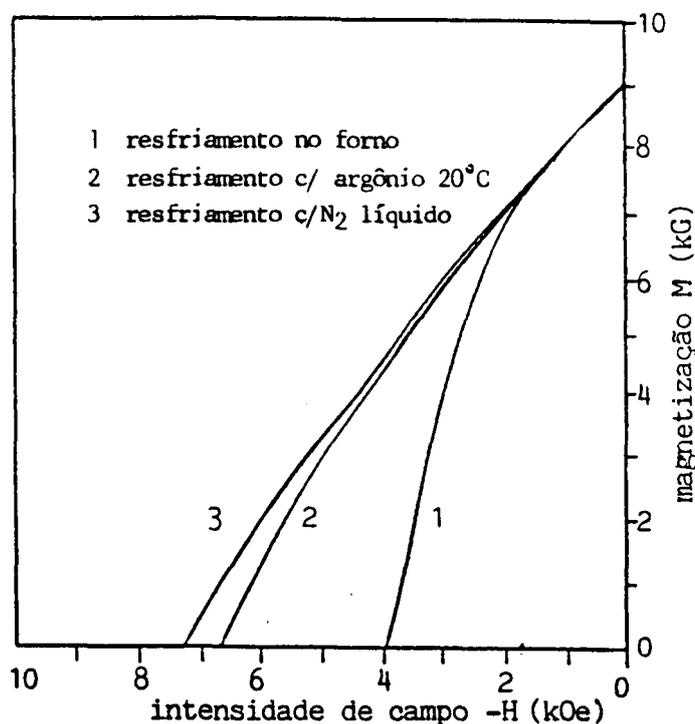


Figura 5 - Influência da taxa de resfriamento na coercitividade [39]

A ocorrência dessa transformação foi confirmada através de microscopia eletrônica de transmissão [50] e por resultados de experimentos de difusão realizados a temperaturas de 800°C [51]. A transformação ocorre lentamente pela formação da fase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, seguida da formação de lamelas de Sm_2Co_7 . Como a redução da coercitividade é aparente após tempos curtos de aquecimento abaixo da temperatura de transformação, admite-se que o $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, nos primeiros estágios da sua formação, atua como núcleo para formação de domínios reversos. No entanto, a origem da fácil nucleação promovida pelo $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ não está ainda

esclarecida, visto que o campo anisotrópico deste composto, embora mais baixo que o do SmCo_5 , ainda é muito elevado (100kOe). Além disso, ainda não se conseguiu observar diretamente essa nucleação preferencial do $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Contudo, há muitas evidências indiretas que suportam essa influência do $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

3.6 TRATAMENTO TÉRMICO

Westendorp [12] observou que a coercitividade do material após a sinterização pode ser variada através de um tratamento térmico, que consiste no aquecimento e permanência do material a uma determinada temperatura, seguido de resfriamento rápido até temperatura ambiente. Esse resfriamento rápido têm o mesmo objetivo daquele anteriormente mencionado, realizado após a sinterização. A variação da coercitividade em função da temperatura de tratamento térmico (fig.6) apresenta comportamento semelhante ao observado por Naastepad [39] em função da temperatura de sinterização (fig.5), apresentando um valor máximo em torno da temperatura de 900°C . Den Broeder [17] propõe que a diminuição da coercitividade após tratamentos a temperaturas abaixo de 900°C está associada a nucleação de domínios reversos, pois a $\text{tg}\alpha$ na primeira parte da curva de desmagnetização (fig.7) aumenta à medida que a temperatura decresce. Estes resultados foram confirmados por microscopia ótica, utilizando-se o método Kerr, onde se observou que a primeira parte da curva corresponde a nucleação de pequenos domínios espalhados uniformemente pelo material [17].

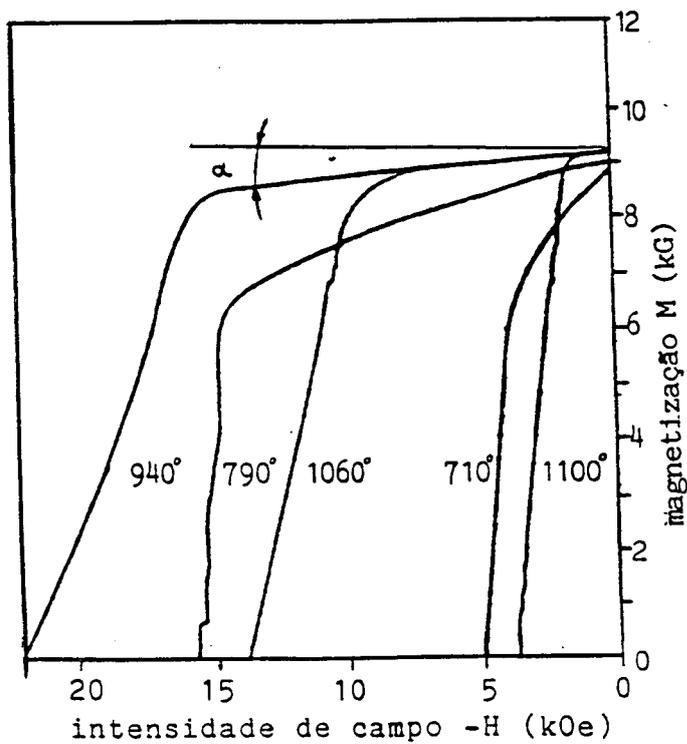


Figura 6 - Coercitividade em função da temperatura de Tratamento Térmico [17]

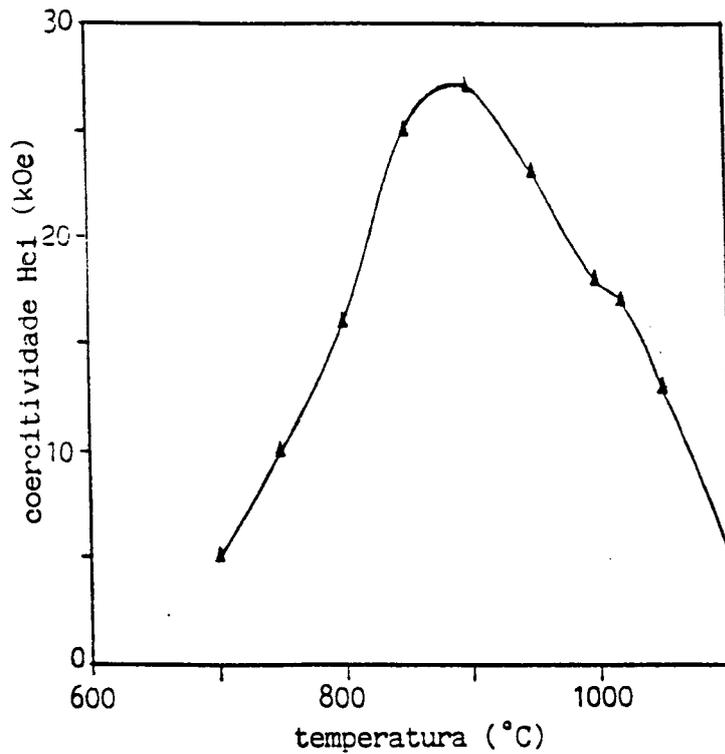


Figura 7 - Curvas de desmagnetização após tratamentos térmicos [17]

Por outro lado, para tratamentos térmicos realizados acima de 900°C , o decréscimo da coercitividade não pode estar relacionado à nucleação de domínios, visto que de acordo com o valor da $\text{tg}\alpha$ (fig.7), a nucleação se mantém igualmente difícil [17]. Observações por microscopia Kerr mostraram que para materiais tratados a temperaturas acima de 900°C a nucleação de domínios reversos é bastante difícil. Campos da ordem de 15 kOe foram necessários para nuclear alguns domínios isolados em materiais tratados a 900°C [17]. Como a reversão magnética está limitada a alguns grãos individuais, o efeito de ancoramento deve ser muito forte, nesse caso. Segundo Adler e Hamann [52] a não supressão total da nucleação de domínios, se deve a eliminação apenas parcial de defeitos nos contornos de grão. Apesar do grande número de estudos realizados para explicar as causas da fácil nucleação e do ancoramento em contornos de grão, ainda não se encontraram explicações conclusivas a respeito do assunto. Acredita-se que a fácil nucleação de domínios reversos em amostras tratadas a temperaturas inferiores a 900°C deve-se à presença de precipitados de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, enquanto que o forte ancoramento dos domínios magnéticos em amostras tratadas a 900°C deve-se a precipitados óxidos (Sm_2O_3) finamente dispersos nos contornos de grão [17]. Essa precipitação é causada pela redução da solubilidade do oxigênio em temperaturas abaixo da temperatura de sinterização. Em temperaturas de tratamento abaixo de 900°C , estes precipitados podem segregar-se em partículas grandes, diminuindo o efeito de ancoramento, podendo, inclusive, servir como pontos de nucleação juntamente com os precipitados de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [50].

CAPITULO 4

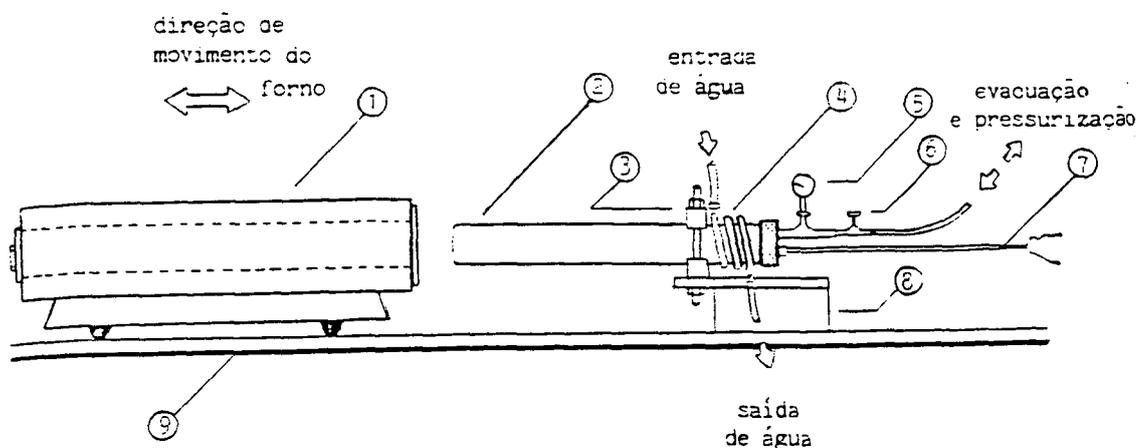
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 PRODUÇÃO DOS ÍMÃS DE SmCo_5

4.1.1 PREPARAÇÃO DA LIGA BASE DE SmCo_5

A preparação da liga de SmCo_5 foi feita via processo de redução calciotérmica, utilizando-se como matéria-prima óxido de samário (99,9%; 2-3 μm), cobalto metálico (99,9%; 3-5 μm) e cálcio granulado (99,9%; 3-6mm.). A carga foi calculada com base nas proporções estequiométricas acrescidas de excessos de Sm_2O_3 e cálcio, que variaram de 12 a 15% e 20 a 50%, respectivamente. Após a preparação da carga e carregamento do cadinho, este foi colocado dentro de uma retorta de aço inoxidável refratário, a qual foi evacuada e enchida com hidrogênio a uma pressão relativa de 0,5 kg/cm^2 . O aquecimento da carga foi feito introduzindo-se a retorta em um forno tubular resistivo, obtendo-se taxas de aquecimento da ordem de 250 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O processo de redução-difusão foi realizado a temperaturas de 1100 $^{\circ}\text{C}$ a 1200 $^{\circ}\text{C}$ por 2 a 4 horas. O controle da temperatura foi realizado por intermédio de um variador de voltagem, obtendo-se oscilações de temperatura não maiores do que 5 $^{\circ}\text{C}$. A zona de redução apresentava, ao longo do cadinho, uma variação de temperatura de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ a partir do ponto de maior temperatura (centro do cadinho). O sistema como um todo,

incluindo a retorta, forno, conexões de vácuo e gás é mostrado na figura 8. O resfriamento da carga foi realizado através da retirada da retorta do interior do forno, obtendo-se taxas de resfriamento da ordem de $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

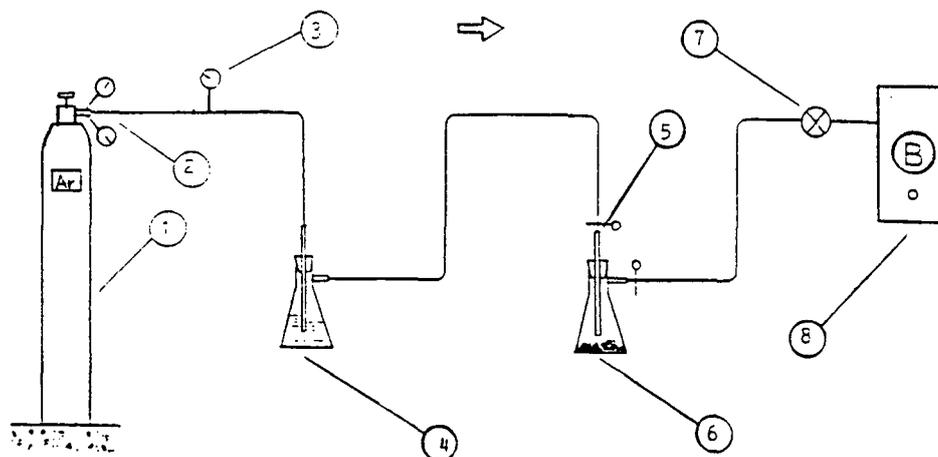


- 1 - Forno tubular
- 2 - Retorta
- 3 - Dispositivo de fixação da retorta na base
- 4 - Serpentina de arrefecimento
- 5 - Manovacuômetro
- 6 - Válvula reguladora de vazão
- 7 - Termopar de cromel-alumel
- 8 - Base fixa
- 9 - Trilho

Figura 8 - Equipamento utilizado para a produção da liga

Após o resfriamento, a carga foi exposta em argônio úmido para a sua desintegração. A umidificação do argônio ocorreu pela passagem deste por um recipiente contendo água

destilada. O gás umidificado foi então introduzido em um segundo recipiente, previamente evacuado, contendo a carga, mantendo-se um pequeno fluxo de gás. Os tempos de exposição da carga para desintegração variaram de 1 a 20 horas. O dispositivo de desintegração é mostrado esquematicamente na figura 9.

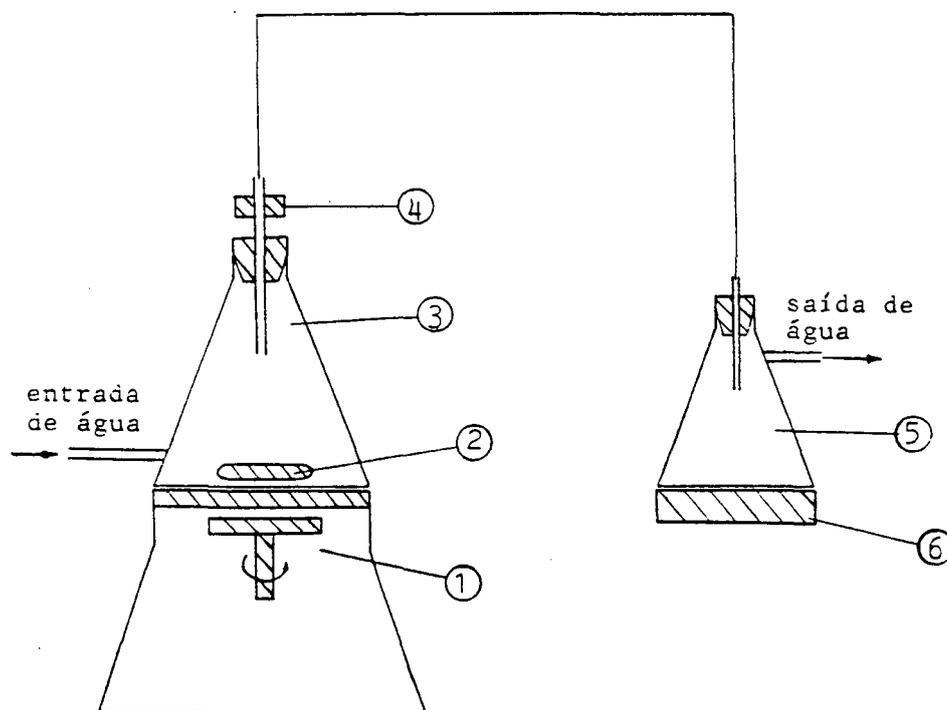


- 1 - Garrafa de argônio comercial
- 2 - Válvula reguladora de pressão
- 3 - Manovacuômetro
- 4 - Recipiente com água destilada
- 5 - Pinça de Mohr
- 6 - Recipiente com pó da liga
- 7 - Válvula regulada de vazão
- 8 - Bomba de vácuo

Figura 9 - Dispositivo de desintegração dos produtos da reação

Para a eliminação dos resíduos da reação, foi construído o dispositivo de lavagem mostrado na figura 10. Em um primeiro estágio, a separação de grande parte dos resíduos

foi realizada por uma operação de decantação e carreamento dos mesmos por intermédio de água (destilada) corrente, enquanto que a liga, na forma de pó, era agitada e mantida no fundo do recipiente pela ação de um agitador magnético.



- 1 - Agitador magnético
- 2 - Barra magnética
- 3 - Recipiente de lavagem
- 4 - ímã permanente
- 5 - Recipiente de segurança
- 6 - ímã permanente

Figura 10 - Dispositivo de lavagem da carga

O tempo de duração da lavagem, necessário para a eliminação dos resíduos, foi determinado por meio da medição do pH da solução (óxido de cálcio e água) e através da medição dos teores de

cálcio e samário na liga. Em um segundo estágio, foi promovida a eliminação dos resíduos de óxido de samário e de cálcio remanescentes através da lixiviação da liga com ácido acético (10%vol) por 20 min e com ácido clorídrico (5%vol) por 5 min. Os efeitos da lixiviação foram verificados através da avaliação dos teores de oxigênio, cálcio e samário e da análise metalográfica após a sinterização da liga. A solução ácida foi então eliminada por meio de uma segunda lavagem com água destilada corrente e, finalmente, a liga foi lavada com acetona para facilitar a eliminação da água remanescente através de secagem a vácuo.

4.1.2 MOAGEM E AJUSTE DA COMPOSIÇÃO

Foram moídas duas ligas, uma contendo a composição da liga base de SmCo_5 e uma outra, mais rica em samário, com a composição aproximada da liga de Sm_2Co_7 (obtida por fusão), a qual foi utilizada como aditivo à liga base. A liga aditiva foi empregada com os objetivos de compensar as perdas de Sm causadas por oxidação e de ajustar a composição final da liga para a obtenção de ímãs com máxima coercitividade e densidade. Para a moagem foram utilizados o moinho de bolas e o moinho tipo atritor; como corpos de moagem empregaram-se esferas de aço. Em cada caso, foram identificadas as condições necessárias para a obtenção do pó com características adequadas em termos de tamanho de partícula, distribuição de tamanhos de partícula e teor de oxigênio. As condições de moagem empregadas para cada equipamento estão ilustradas na tabela 1.

Moinho (tipo)	tempo (min)	meio de moagem	carga (g)	T.P.I. (μm)	Rotação (rpm)
Bolas	0-270	heptano	20-50	32	36
Atritor	0-20	heptano	20	32	300/1000

* T.P.I. = tamanho de partícula inicial

Tabela 1 - Condições de moagem empregadas em moinho de bolas e tipo atritor

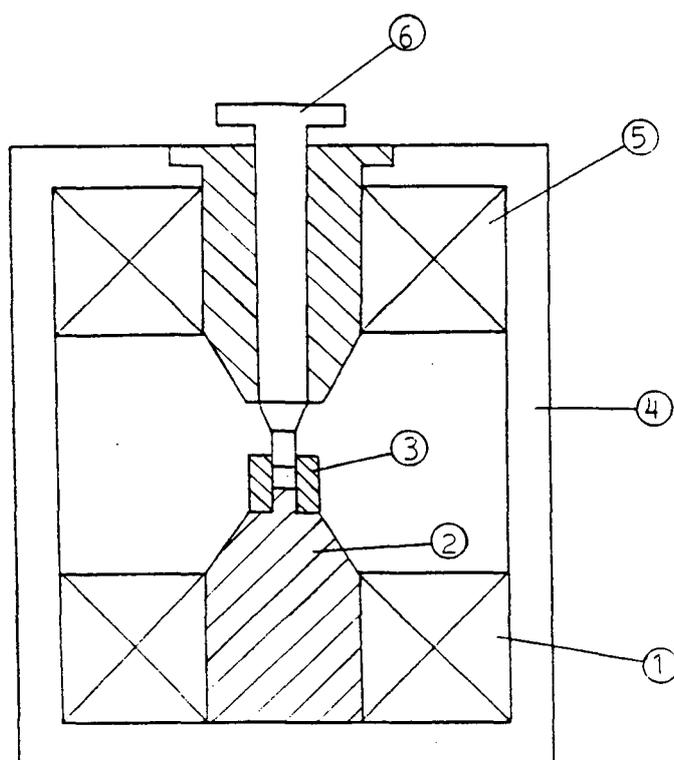
Após a moagem, o pó foi secado por intermédio de vácuo e acondicionado em um dessecador com atmosfera controlada para evitar a oxidação. A determinação do tamanho de partícula e da distribuição de tamanhos de partícula foi realizada conforme procedimento descrito no item 4.2.6.

O ajuste da composição foi realizado misturando-se quantidades variáveis (20% a 40%) de liga aditiva à liga base de SmCo_5 . As misturas foram realizadas após a moagem, utilizando-se um misturador tipo Y provido de conexões para gás e vácuo, permitindo, com isso, o controle da atmosfera. As misturas foram realizadas sob atmosfera de argônio, durante 2 horas, a uma rotação de 30rpm.

4.1.3 ORIENTAÇÃO E COMPACTAÇÃO DO PÓ EM CAMPO MAGNÉTICO

Para a orientação e compactação do pó em campo magnético foi projetado e construído o dispositivo mostrado na fig 11. O primeiro passo do processo consiste no enchimento da matriz (não magnética) com o pó da liga. Esta é então colocada entre os polos do eletroímã através dos quais é aplicado um

campo magnético, cuja intensidade é variável em função do entre-ferro e da tensão aplicada, conforme mostrado na figura 12. O pó, ainda sob a ação do campo magnético, é, subsequentemente, compactado pela aplicação de uma carga uniaxial. Finalmente, é aplicado um campo reverso para a desmagnetização do compactado e o mesmo é extraído da matriz.



- 1 - Eletroímã inferior
- 2 - Punção inferior de aço 1020
- 3 - Matriz de aço inoxidável austenítico
- 4 - Circuito magnético
- 5 - Eletroímã superior
- 6 - Punção superior de aço 1020

Figura 11 - Dispositivo para compactação do pó sob campo magnético

A pressão de compactação máxima empregada nesse sistema foi de 300 MPa devido a problemas de deformação da matriz e do punção os quais eram feitos de aço inox austenítico (não magnética) e de aço 1020 (boa permeabilidade), respectivamente. Em casos em que a obtenção de compactados orientados não era necessária pôde-se empregar pressões mais elevadas utilizando-se matriz e punção de aço temperado.

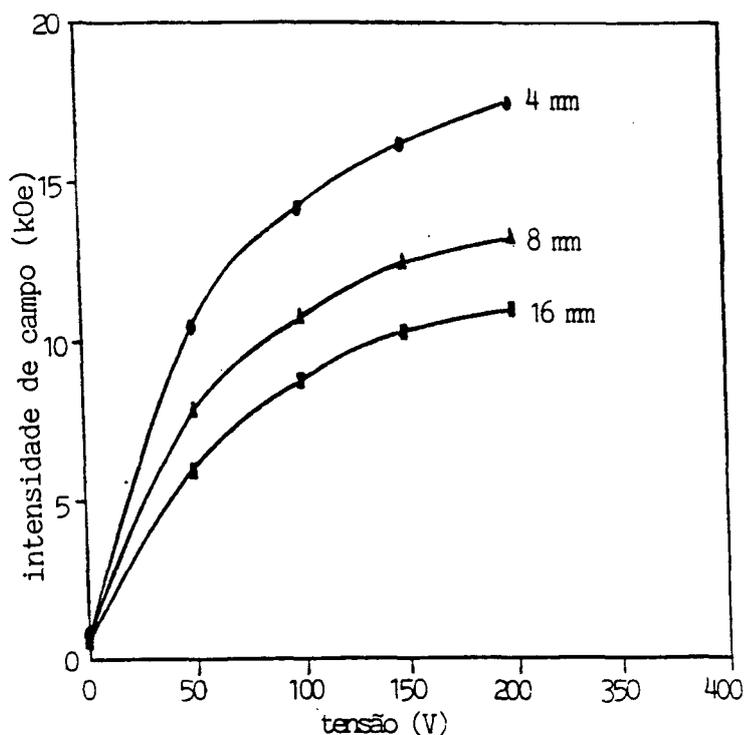


Figura 12 - Variação da intensidade do campo magnético em função do entre-ferro e da tenão aplicada

4.1.4 SINTERIZAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

O ciclo de sinterização e tratamento térmico é mostrado na fig 13 e as condições de sinterização e tratamento térmico estão listadas na tabela 2.

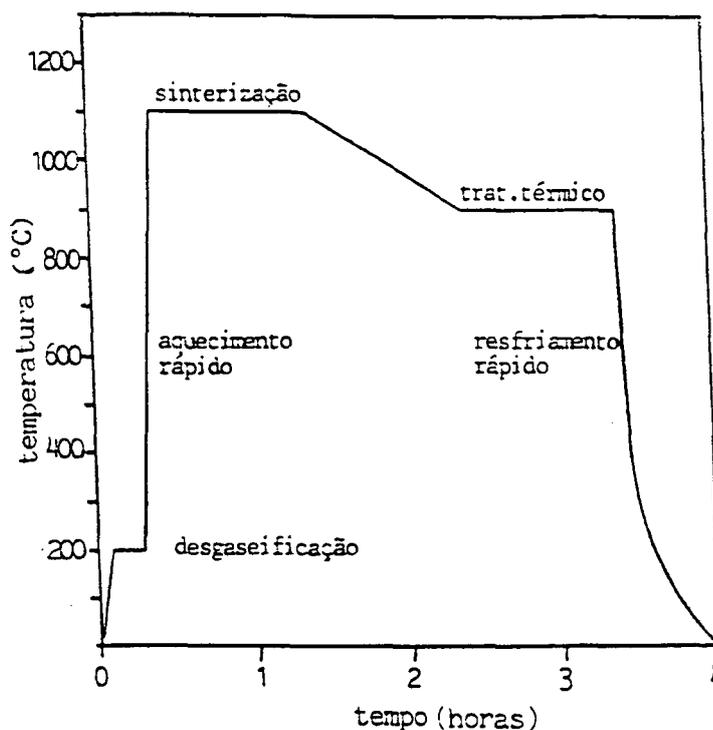


Figura 13 - Ciclo de sinterização e tratamento térmico

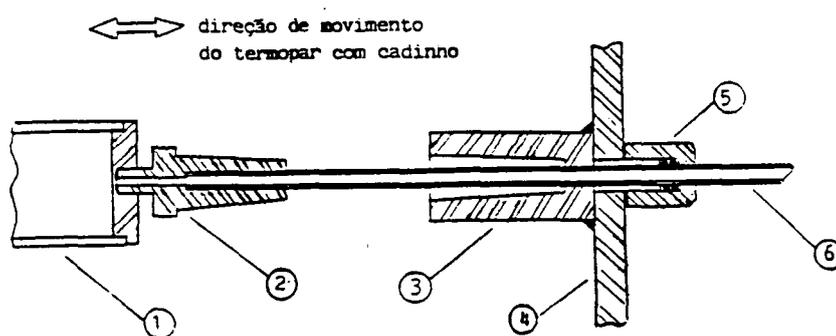
	tempo (min)	temperat. (°C)	atmosfera	T.R. (°C/min)
Sinteriz.	60	1060-1170	argônio	200 °C/min
T.Térmico	60	700-1100	argônio	200 °C/min

* T.R. = taxa de resfriamento

Tabela 2 - Condições de sinterização e tratamento térmico empregadas

Para sinterização e tratamento térmico das amostras foi utilizado um conjunto (retorta + conexões de vácuo e gás) semelhante ao utilizado para a produção da liga. Nesse novo conjunto, no entanto, foi construído um dispositivo (figura 13)

que permite a retirada rápida do cadinho da zona quente do forno obtendo-se, com isso, a taxa de resfriamento necessária para suprimir a decomposição eutetóide (200°C)[39]. O forno e o sistema de controle de temperatura utilizados foram os mesmos empregados para a obtenção da liga. A fim de obter uma variação máxima de temperatura de apenas 3°C , a zona de sinterização foi restringida a 4cm de comprimento.



- 1 - Cadinho
- 2 - Cone de vedação
- 3 - Cilindro com furo cônico
- 4 - Tampa do tubo
- 5 - Vedação
- 6 - Tubo com termopar

Figura 14 - Dispositivo para retirada rápida do cadinho da zona quente do forno

4.2 ANÁLISES E ENSAIOS REALIZADOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL QUANTO AS FASES PRESENTES E DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DAS MESMAS

A caracterização das fases foi realizada através da análise microestrutural em microscópio ótico, microscópio eletrônico de varredura equipado com microsonda (EDS) e difratometria de raios-X. A análise microestrutural foi realizada em amostras de pó da liga e em amostras sinterizadas após embutimento em resina, lixamento e polimento. Para a revelação das fases presentes no material foram utilizados ataques químicos, luz polarizada e, no caso da microscopia eletrônica, foi também possível a revelação por contraste de elétrons refletidos. A identificação das fases foi realizada por intermédio da medição da composição química destas por microsonda (EDS) e comparação com as composições estequiométricas (teóricas) previstas para cada fase. O método de difração foi utilizado basicamente para a caracterização da liga após a redução calciotérmica e lavagem. Na difração de raios-x empregou-se em todos os casos a radiação $Cr-K\alpha$.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

a) Determinação do percentual de Sm, Co e Ca totais

A determinação dos teores totais de Sm, Co e Ca foi realizada por análise de microsonda (EDS) e fluorescência de raios-X. Foram analisadas amostras de pó compactado e amostras sinterizadas. Para avaliação do erro das

análises por EDS, foram realizadas medidas de composição em ligas de SmCo_5 e Sm_2Co_7 obtidas por fusão, cujas composições fornecidas pelo fabricante (Ventron Corp.) haviam sido medidas por análise química (via úmida) e apresentavam um erro de 0,3%.

b) Determinação do percentual de Sm e Co metálicos

Os teores de Sm e Co presentes na forma metálica foram calculados em função da quantidade relativa de fases, determinada por microscopia ótica quantitativa, aplicando-se o princípio dos momentos (regra da alavanca). Para esse cálculo, assumiu-se a condição de equilíbrio na temperatura de tratamento térmico, a partir da qual as amostras foram resfriadas rapidamente para a temperatura ambiente, a fim de suprimir a transformação eutetóide prevista no diagrama (figura 3). Na temperatura de tratamento térmico (aproximadamente 900°C), pode-se considerar a composição da fase de SmCo_5 como estequiométrica sem que isso afete a precisão dos cálculos, pois nessa temperatura a região de homogeneidade é suficientemente estreita.

c) Determinação do percentual de Oxigênio

A determinação percentual de oxigênio foi realizada de duas formas distintas:

c1) Determinou-se o percentual de óxido de samário (percentual em área) por metalografia quantitativa. O percentual em área é igual ao percentual em volume, considerando-se que as partículas de óxido são equidimensionais e estão randomicamente distribuídas [53]. O percentual volumétrico de óxido foi então convertido para percentual em

peso considerando-se a densidade do Sm_2O_3 ($7,2\text{g/cm}^3$) e do SmCo_5 ($8,6\text{g/cm}^3$) [53]. Finalmente o teor de oxigênio foi calculado considerando-se a quantidade estequiométrica desse elemento no composto. Essas relações são estabelecidas pelas equações 2 e 3.

$$\% \text{Sm}_2\text{O}_3 \text{ em peso} = 0,837 * \% \text{ de } \text{Sm}_2\text{O}_3 \text{ em vol. (equação 2)}$$

$$\% \text{Oxigênio} = 0,137 \% \text{Sm}_2\text{O}_3 \text{ em peso} \quad (\text{equação 3})$$

Para facilitar a medição do percentual de oxigênio, as amostras foram sinterizadas a uma temperatura mais alta (1200°C) para reduzir ao máximo a porosidade ($< 2\%$) e, então, tratadas a 800°C de forma a se obterem precipitados suficientemente grandes para serem medidos por microscopia ótica quantitativa [53].

Os óxidos de samário foram identificados no microscópio eletrônico com o auxílio de microsonda (EDS). Essa identificação foi facilitada visto que os óxidos são fases bem mais ricas em samário do que as restantes (SmCo_5 , Sm_2Co_7 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$). Verificou-se, inclusive, que quando essas fases eram suficientemente grandes ($3\mu\text{m}$) quando comparadas com o diâmetro do feixe eletrônico ($1\mu\text{m}$), eram detectados percentuais de samário de quase 100% em peso. Isso é um indicativo bastante claro de que tais fases são, realmente, óxidos de samário, dando suporte, portanto, ao cálculo do teor de oxigênio a partir das equações 1 e 2. A micrografia da figura 15 mostra a presença desses óxidos em uma amostra sinterizada. A micrografia foi obtida em microscópio eletrônico utilizando-se contraste de fases por elétrons refletidos. Os óxidos são as fases claras cheias. Em volta dos poros observou-se, também,

frequentemente, esta tonalidade clara, que, em alguns casos, pode ser simplesmente intensa reflexão do feixe eletrônico. Os óxidos também foram identificados no microscópio ótico apresentando uma coloração cinza, como pode ser observado na micrografia da figura 16. Nessa micrografia pode-se ainda observar que os óxidos apresentam-se, frequentemente, em volta dos poros.

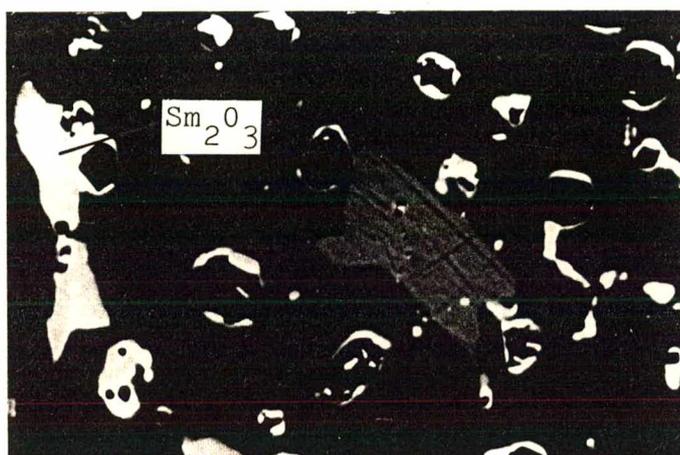
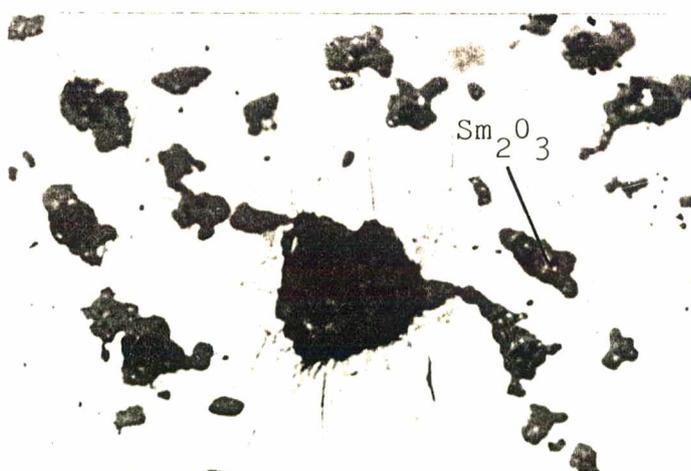


Figura 15 - óxidos de samário (fase clara) identificados através de contraste por elétrons refletidos em MEV.



Figurara 16 - óxidos de samário (fase cinza) observados em microscópio ótico

c2) O percentual de oxigênio foi também medido através da redução carbotérmica combinada com a extração do monóxido de carbono formado, através de gás (hélio) e a determinação final do mesmo através da detecção por raios infra-vermelho.

4.2.3 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DO PROCESSO DE REDUÇÃO-DIFUSÃO

O rendimento do processo de redução-difusão foi avaliado por dois métodos:

a) Método Convencional

O rendimento do processo foi calculado em função da razão entre a massa da liga obtida após a lavagem e lixívia e a massa da liga que seria formada caso o rendimento fosse de 100% (teórico).

ρ = rendimento

m_f = massa da liga formada

m_t = massa da liga teórica

$$\rho = \frac{m_f}{m_t} \text{ (equação 4)}$$

b) Método Alternativo

O rendimento do processo foi calculado em função do percentual de Sm incorporado à liga. Para a determinação do rendimento por esse método foram selecionadas amostras (2g) de pó da liga com tamanho de partícula menor que $75\mu\text{m}$. As amostras de pó foram compactadas com pressão de 600 MPa, sinterizadas a 1200°C , tratadas termicamente por 1 hora a 800°C e finalmente resfriadas rapidamente para a temperatura ambiente ($200^\circ\text{C}/\text{min}$). Finalmente as amostras foram embutidas, lixadas, polidas e após

a revelação e quantificação das fases as suas composições químicas foram determinadas conforme o procedimento descrito no ítem 4.2.2.b. O rendimento do processo foi calculado em função da razão entre o percentual de Sm metálico da liga medido após a sua sinterização e o percentual de Sm da liga considerando-se uma incorporação de 100% deste (teórico).

ρ = rendimento

% Inc = percentual de Sm metálico presente na liga após a sinterização

% Teo = percentual de Sm teórico

$$\rho = \frac{\% \text{ Inc}}{\% \text{ Teo}} \quad (\text{equação 5})$$

4.2.4 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A revelação dos contornos de grão foi conseguida por ataque com uma solução de 10% Vol. CH_3COOH , 10% Vol. H_2O , 10% Vol. HNO_3 , 40% Vol. HCl [45] e por intermédio de luz polarizada, com base na variação das propriedades de reflexão do material em função da orientação dos grãos. A determinação do tamanho de grão foi então realizada segundo a norma ASTM E112, utilizando-se micrografias com 200-500x de aumento.

4.2.5 OBSERVAÇÃO DE DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

A revelação da estrutura de domínios foi obtida

através de luz polarizada, utilizando-se o efeito Kerr. Foram observadas seções transversais e longitudinais de amostras sinterizadas após lixamento e cuidadoso polimento com pasta de diamante ($1\mu\text{m}$) e alumina ($0,1\mu\text{m}$).

4.2.6 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA

A determinação do tamanho de partícula foi realizada pelo método ótico, utilizando-se um analisador de imagens, e pelo método Fisher. Foram determinados os tamanhos de partícula de pós da liga após a etapa de desintegração e após a etapa de moagem. No primeiro método, amostras de pó de aproximadamente 0,3g foram embutidas em resina e polidas com pasta de diamante de $0,1\mu\text{m}$. Um cuidado grande foi necessário para evitar o arrancamento das partículas de pó da resina. O tamanho médio foi determinado pela medição da área média das partículas, (aproximadamente 200 partículas) a qual foi então convertida para um diâmetro médio, considerando-se as partículas como esferas; o valor determinado foi então corrigido por um fator de 0,79 [54]. Esse fator estatístico é introduzido considerando-se o fato de que em geral a seção da partícula, visível no plano de corte, não apresenta a área máxima. A caracterização pelo método Fisher foi realizada segundo a norma ASTM B-300. Este método baseia-se na medida da perda de carga de um gás percolante em uma coluna de pó (Ar atmosférico) cuja massa em gramas deve corresponder, em número, à densidade da substância. Em todas as medidas de tamanho de partícula envolvendo misturas de pós de SmCo_5 e Sm_2Co_7 utilizou-se como

referência a densidade do SmCo_5 ($8,6\text{g/cm}^3$), a fim de padronizar as medições. Essa aproximação não introduz um erro desprezível, visto que a densidade do Sm_2Co_7 é de $8,85\text{g/cm}^3$ e, portanto, próxima a do SmCo_5 .

A distribuição de tamanhos de partícula foi determinada por peneiramento vibratório (somente da liga após desintegração) e através dos dados coletados para determinação do tamanho de partícula por microscopia ótica. Para a determinação da distribuição de tamanhos de partícula por peneiramento, amostras de 50g de pó foram peneiradas por tempos de 10 minutos empregando-se a frequência máxima de vibração do aparelho.

4.2.7 MEDIÇÃO DA DENSIDADE

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimédes, de acordo com a norma ISO 2738, utilizando-se uma balança analítica de precisão com resolução de 0,1 mg. Os corpos de prova, antes de serem pesados na água, foram impregnados com parafina fundida, utilizando-se água como líquido de referência. Os cálculos de densidade foram realizados de acordo com a equação 6.

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_a}{m_2 - m_3} \quad (\text{equação 6})$$

ρ = densidade obtida

m_1 = massa da amostra no ar

m_2 = massa da amostra no ar após impregnação

m_3 = massa aparente da amostra na água após impregnação

4.2.8 ENSAIOS DE DILATOMETRIA

Para esses ensaios foram compactadas amostras cilíndricas de $\phi=10$ mm e $h=7$ mm, com pressão de 600 MPa. Os ensaios foram realizados basicamente com o objetivo de avaliar a influência do grau de pureza da atmosfera na cinética de sinterização. A variação do grau de pureza da atmosfera foi realizada empregando-se materiais de sacrifício como: cavaco de titânio e pó de SmCo_5 .

4.2.9 MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A medição das propriedades magnéticas foi realizada em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Foram aplicados campos magnéticos de até 20kOe por um eletroímã. Para a medição das propriedades magnéticas as amostras foram previamente saturadas em um campo magnético pulsado da ordem de 80 kOe. As propriedades medidas com este aparelho foram a coercitividade H_c , a coercitividade intrínseca H_{ci} , a remanência B_r , o produto de energia $BH_{\text{máx}}$ e a relação M_r/M_s . As amostras utilizadas para a medição das propriedades magnéticas apresentavam a forma de um paralelepípedo com altura de 3 a 4mm e base de 1mm x 1mm. As propriedades magnéticas foram medidas no sentido axial das amostras (máxima magnetização).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROCESSO DE REDUÇÃO-DIFUSÃO (R-D)

Com o processo R-D foi possível obter intermetálicos de Sm-Co sendo, no entanto, o rendimento do processo, a composição química e de fases, e o grau de desintegrabilidade da liga, variáveis dependentes de parâmetros do processo como: tempo e temperatura de redução-difusão, grau de homogeneidade da mistura dos reagentes, pressão de compactação e excesso de cálcio e de óxido de samário empregados. Assim, a primeira etapa do trabalho experimental foi o ajuste desses parâmetros. Tal ajuste é necessário para obter-se um produto de reação facilmente desintegrável e a liga com a composição química e de fases desejada, além de elevados rendimentos de processo. Apesar de cada um desses parâmetros ter influência, em maior ou menor grau, sobre todas as variáveis, a otimização das mesmas foi realizada por etapas, ajustando-se a cada uma delas determinados parâmetros em função de uma variável específica. Isso foi feito de forma que nas etapas subsequentes novos parâmetros fossem ajustados sem afetar significativamente variáveis previamente otimizadas. Nos itens 5.1.1 a 5.1.3 são apresentadas as etapas de otimização das variáveis acima citadas, para a obtenção da liga base de SmCo_5 .

5.1.1 OTIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO DO PROCESSO

A grande vantagem da produção de ligas de Sm-Co pelo processo R-D, em relação a outros, como a fusão, é a possibilidade de produção das mesmas "in situ", através da redução do Sm_2O_3 com cálcio na presença de cobalto. No entanto, mesmo na forma de óxido, o samário apresenta um custo bastante elevado e, portanto, a obtenção de máximos rendimentos é fundamental para a garantia da economicidade do processo. Cech [36] relatou rendimentos de até 97%, obtidos em condições laboratoriais. A maximização do rendimento foi efetivada através do aumento do grau de homogeneidade da mistura dos reagentes e ajustando-se o excesso de cálcio e a pressão de compactação da carga, como descrito a seguir:

a) Aumento do Grau de Homogeneidade

Como o processo de redução calciotérmica envolve reações químicas entre os componentes, a distribuição homogênea dos mesmos é de fundamental importância para a boa evolução das reações e consequente obtenção de máximos rendimentos. A mistura conjunta dos três componentes (Ca, Co, Sm_2O_3) foi bastante dificultada por problemas de segregação do cálcio (3-6mm) devido à grande diferença de peso específico e tamanho de partícula desse ($1,55\text{g/cm}^3$; 4mm), quando comparados com os do cobalto ($8,90\text{g/cm}^3$; $5\mu\text{m}$) e do Sm_2O_3 ($7,43\text{g/cm}^3$; $1\mu\text{m}$), bem como pelo fato de que a quantidade de mistura envolvida era bastante reduzida (100g). Os rendimentos e as condições experimentais empregadas nas primeiras corridas utilizando-se esse método de mistura são apresentados na tabela 3.

Condições Experimentais	
excesso de cálcio	30%
temperatura	1200 ^o C
tempo	4 horas
excesso de Sm ₂ O ₃	0%

Corrida N ^o	Rendimento (%)
01	77
02	78

Tabela 3 - Condições experimentais e rendimentos obtidos nas primeiras corridas

A melhoria da homogeneidade da mistura foi obtida adotando-se um outro método de mistura onde primeiramente são misturados o cobalto e o Sm₂O₃ e, então, é realizado o carregamento do cadinho através da adição de camadas alternadas de cálcio e da da mistura, obtendo-se, por fim, a homogeneização através da interpenetração das camadas promovida por vibração do cadinho. A figura 17 ilustra de forma esquemática o método de mistura. Com esse método de mistura elevou-se o rendimento da reação para 80%.

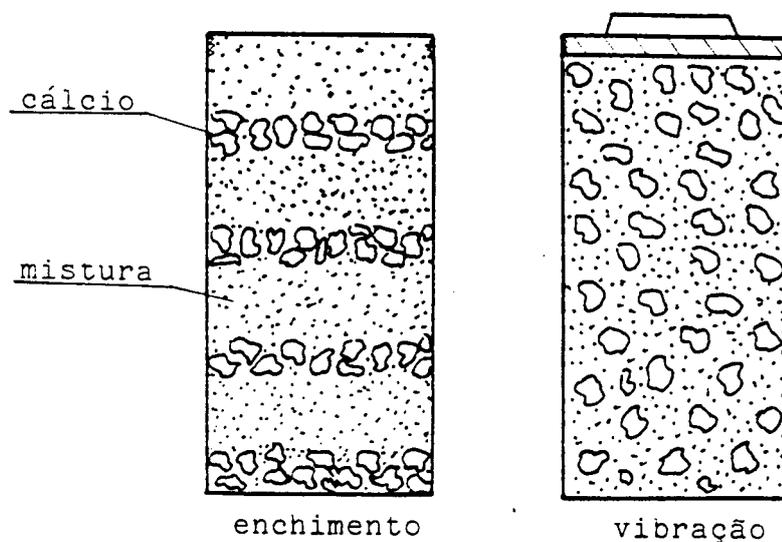


Figura 17 - Representação esquemática do método de mistura diretamente no cadinho

b) Ajuste do Excesso de Cálcio

Cech [36] e Krishnan [37] publicaram resultados mostrando que o rendimento da reação varia em função do excesso de cálcio empregado. Cech [36] publicou rendimentos máximos para excessos de 30%, enquanto que Krishnan [37] e Hsi [54] para 40% e 43%, respectivamente. Com base nessas variações do excesso de cálcio empregado para a obtenção de máximo rendimento, encontradas na literatura, optou-se por investigar a obtenção de melhores rendimentos de reação através da variação do excesso de cálcio. Os excessos de cálcio empregados foram de 20%, 40% e 50% (nos experimentos anteriores o excesso empregado foi de 30%). A figura 18 apresenta os rendimentos obtidos em função do excesso de cálcio; pode-se observar que valores máximos de rendimento são obtidos para excessos de cálcio em torno de 40%.

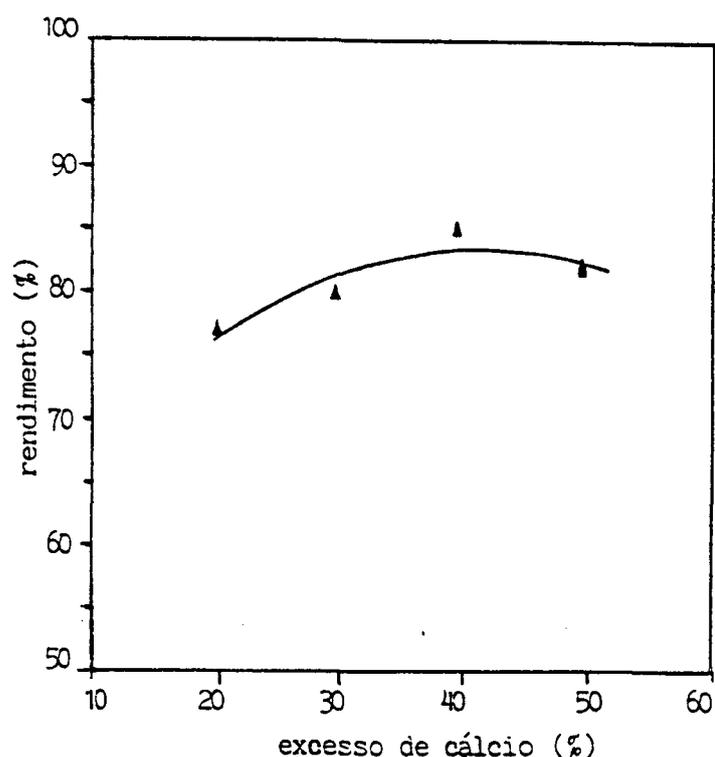


Figura 18 - Rendimento em função do excesso de cálcio

Da mesma forma, como observado por Cech [36] e Krishnan [37], a adição de um excesso de cálcio em relação a quantidade estequiométrica é absolutamente necessária para se obterem rendimentos máximos. A curva ajustada por regressão polinomial, sugere, também, que o rendimento do processo aumenta com o excesso de cálcio, atinge um máximo e então, apresenta um decréscimo gradual. Os resultados relatados por Cech [36] e Krishnan [37] mostram um comportamento similar. Segundo Krishnan, a evaporação de cálcio e a insuficiente molhabilidade do óxido de samário pelo cálcio líquido poderiam ser os principais fatores que limitam o rendimento da reação quando utilizados baixos teores de cálcio. Por outro lado, para teores de cálcio muito elevados, Krishnan [37] explica a redução do rendimento pelo ocorrência de formação de ligas de cálcio-cobalto em competição com a formação de ligas Sm-Co.

c) Compactação da carga de redução

Recentemente Krishnan [37] publicou resultados mostrando que o rendimento da reação é também função do grau de compactação da carga de redução. Com base nesses resultados, procurou-se ainda aumentar o rendimento das reações através da compactação da carga com pressões de 80, 150, 200 e 250 MPa. Os rendimentos obtidos foram de 90%, 96%, 92% e 91% respectivamente. Esses valores sugerem que, da mesma forma como foi observado para o excesso de cálcio, existe um valor de pressão, para o qual se obtém um valor máximo de rendimento, que situa-se em torno da pressão de 150 MPa. A explicação para o fato, deve ser a seguinte: Para pressões muito baixas, o contato entre os reagentes é insuficiente para promover a boa

evolução das reações. Por outro lado, pressões elevadas devem promover uma compactação excessiva da carga, o que impede a infiltração do cálcio líquido na massa compactada, dificultando a redução do Sm_2O_3 .

Rendimentos de 95% foram obtidos por Krishnan [37] quando aplicada uma pressão de 150MPa, valor este 32% acima daqueles obtidos por ele sem compactação da carga de redução(60%). Este valor de rendimento, obtido sem compactação, diverge significativamente daquele encontrado neste trabalho, que ficou em torno de 85%. Isso, no entanto, pode ser explicado pelo fato de que, em nosso caso, para provocar a interpenetração das camadas de cálcio e da mistura de Sm_2O_3 e cobalto é realizada a vibração do cadinho, procedimento este não comentado por Krishnan [37]. Essa vibração deve com certeza provocar um contato bem mais íntimo entre os componentes do que apenas o enchimento sem vibração.

Para a avaliação do rendimento das reações com compactação da carga foi também utilizado o método descrito no item 4.2.3.b (método alternativo). Os resultados dos rendimentos medidos por este método juntamente com aqueles medidos pelo método 4.2.3.a (método convencional) estão na tabela 4.

Método de Medição	Vibração	80 MPa	150 MPa	250 MPa
Ítem 4.2.3.a	85%	90%	96%	91%
Ítem 4.2.3.b	82%	85%	89%	87%

Tabela 4 - Pressão de compactação e respectivos rendimentos medidos pelos métodos descritos nos itens 4.2.3a e b

Ambos os métodos mostraram que o rendimento da reação foi máximo para a pressão de compactação de 150 MPa. A diferença dos valores de rendimento, medidos pelos dois métodos, deve-se basicamente ao fato de que no primeiro o rendimento é calculado em função da massa total da liga e no segundo, somente em função do percentual de samário. Apesar dessa diferença o rendimento máximo, calculado pelos dois métodos, corresponde à pressão de 150MPa.

5.1.2- OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DE FASES DA LIGA

A liga base para a produção dos ímãs deve ter uma composição química igual ou levemente superior (0,7% Sm em Peso), em termos de Sm, àquela do composto SmCo_5 (33,8% Sm em Peso). A obtenção da liga com essa composição está na dependência de uma série de fatores como foi comentado no ítem 5.1. Uma vez que o rendimento do processo R-D é inferior a 100%, é necessário adicionar-se um excesso de Sm_2O_3 , além do estequiometricamente calculado. Considerando-se fixos alguns parâmetros como a temperatura (1200°C) e tempo (4 horas) de reação, a pressão de compactação (150MPa) e o excesso de cálcio (40%), poder-se-ia esperar que um ajuste grosseiro da composição seria conseguido empregando-se o excesso de Sm_2O_3 necessário para compensar o Sm_2O_3 não reduzido, calculado a partir do rendimento de 96%. Assim, considerando-se que 96% da massa teórica foram convertidos em liga, assumimos que os 4% faltantes fossem de samário não reduzido ($\text{Sm}_2\text{O}_3 = 4,6\%$), o que, em relação ao percentual de Sm_2O_3 calculado estequiometricamente (39%)

equivale a 12%. Assim, foi empregado, em um primeiro estágio do ajuste, um excesso de Sm_2O_3 de 12%. A análise metalográfica da liga após a sinterização mostrou a presença de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ em percentual de 10% (32,6% de Sm metálico). Em uma segunda etapa empregaram-se excessos de 15% obtendo-se, finalmente, a liga com a composição desejada, ficando o rendimento da reação também em torno de 95%. Essa pequena variação, em relação a primeira estimativa, mostra que as hipóteses feitas para o cálculo são relativamente razoáveis. Além disso, o acréscimo do teor de Sm_2O_3 no segundo ajuste, era esperado, pois parte do Sm_2O_3 ainda presente na liga após a lavagem e lixiviação não foi computado no cálculo.

O difratograma padrão de uma liga de SmCo_5 é apresentado na figura 19.

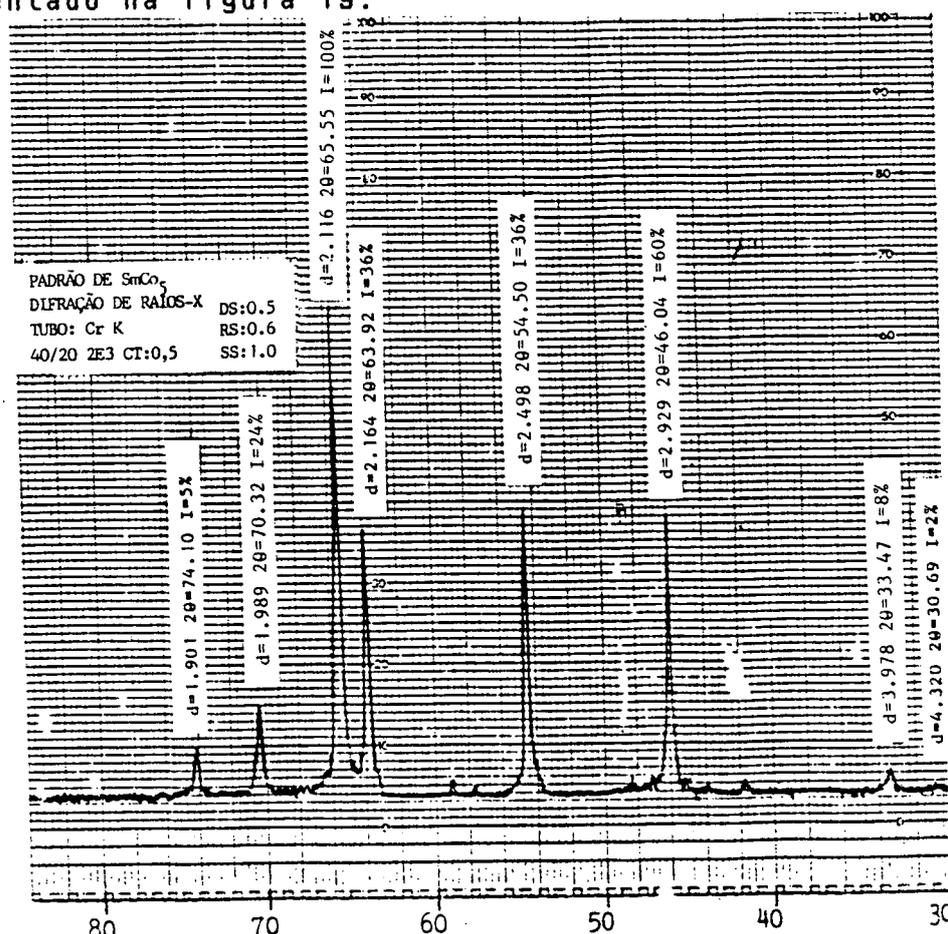


Figura 19 - Difratograma padrão da liga de SmCo_5

Nas figuras 20 e 22 são apresentados os difratogramas das ligas produzidas com excessos de cálcio de 12% e 15% respectivamente.

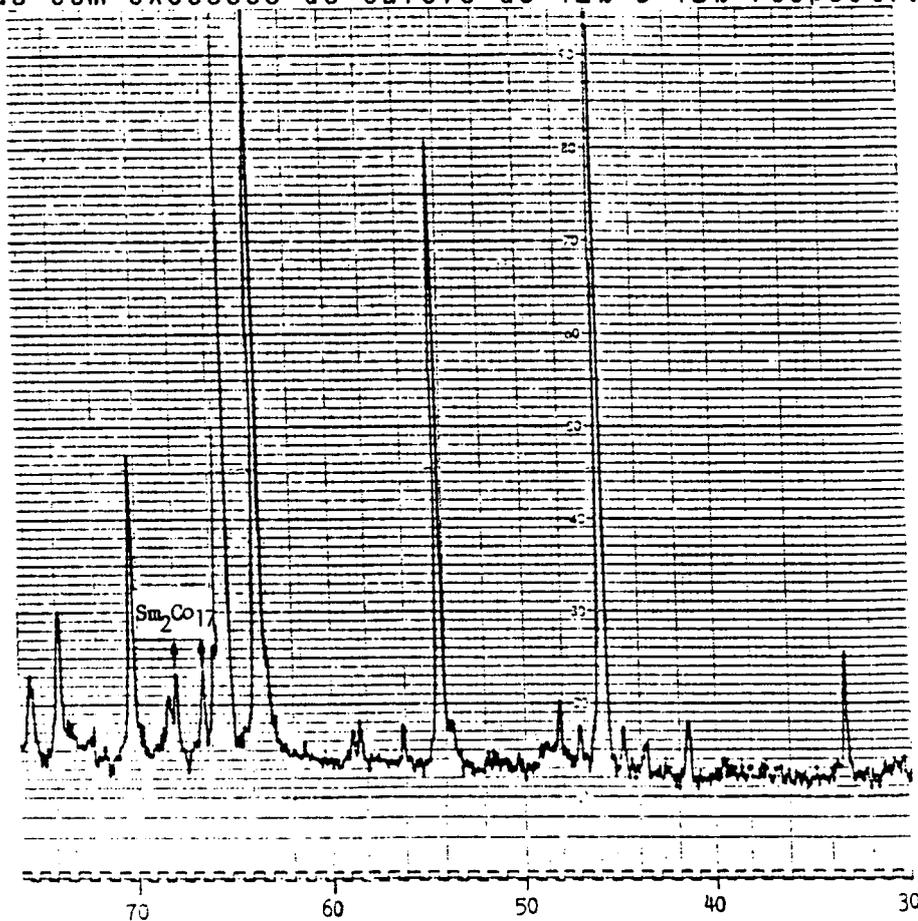


Figura 20 - Difratograma da liga produzida com 12% de excesso de Sm_2O_3

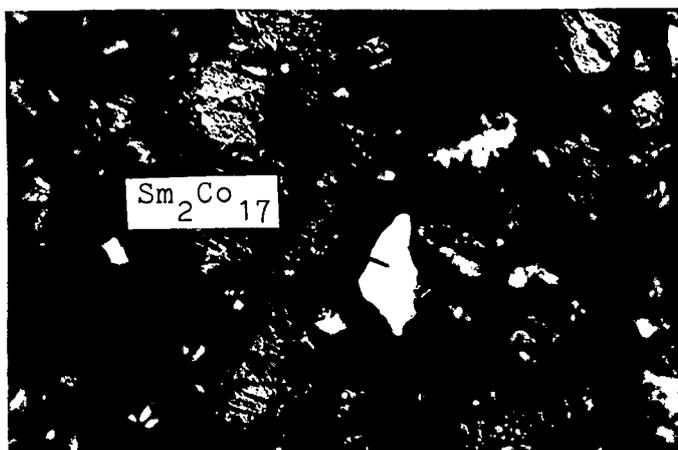


Figura 21 - Micrografia da liga produzida com 12% de excesso de Sm_2O_3 mostrando a presença da fase de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (fase clara). Ataque: Nital 5%

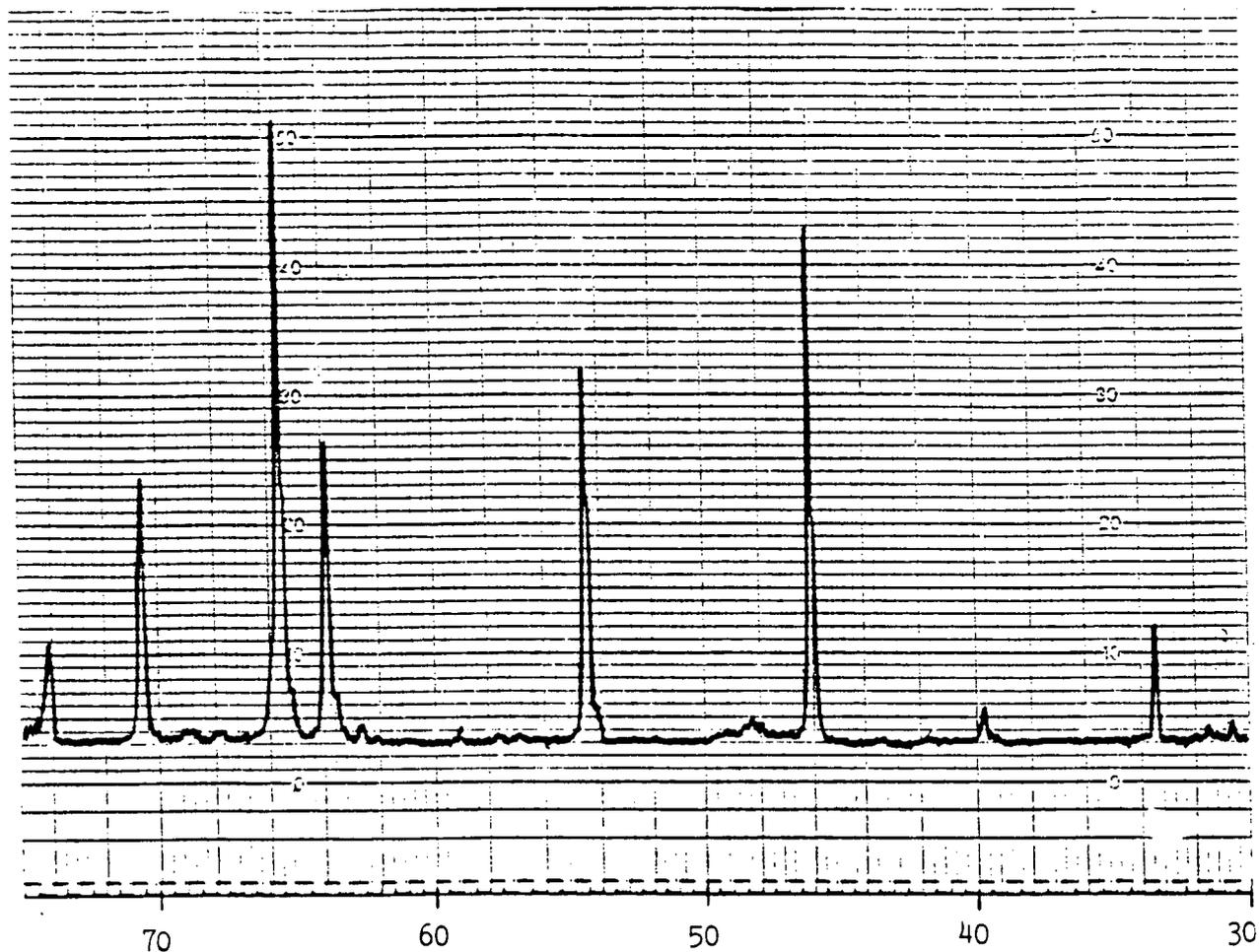


Figura 22 - Difratoograma da liga produzida com 15% de excesso de Sm_2O_3

No difratograma da figura 20 observa-se a presença das fases de SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, indicando, portanto, tratar-se de uma liga hipoestequiométrica, como também foi observado por análise metalográfica (figura 21). O difratograma da figura 22, por outro lado, é característico de uma liga estequiométrica, pois não apresenta picos correspondentes às fases de Sm_2Co_7 (liga hiperestequiométrica) ou $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (liga hipoestequiométrica).

5.1.3 OTIMIZAÇÃO DA DESINTEGRABILIDADE DA LIGA

O objetivo da etapa de desintegração é obter a liga na forma de pó e, com isso, facilitar a eliminação dos resíduos da reação nas etapas posteriores de lavagem e lixívia, bem como eliminar a etapa de trituração e reduzir o tempo de moagem. A obtenção de um produto de reação facilmente desintegrável depende, basicamente, do tempo e temperatura de reação de redução-difusão e da pressão de compactação, cuja alteração, no sentido de aumentar a desintegrabilidade da liga, pode afetar negativamente o rendimento. Assim, procurou-se otimizar a desintegrabilidade da liga de forma a alterar o mínimo possível o rendimento. Em experimentos anteriores, observou-se a tendência de aumento da dificuldade de desintegração com o aumento da pressão de compactação da carga de redução. No entanto, como a operação de compactação é uma operação simples e demanda um tempo mínimo, optou-se por manter a pressão de compactação de 150 MPa e reduzir o tempo e temperatura de reação a fim de obter uma liga mais facilmente desintegrável, o que seria mais interessante do ponto de vista econômico do processo. As variações de tempo e temperatura utilizadas são apresentadas na tabela 5 com os respectivos rendimentos.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (hora)	Rendimento %	Condição N $^{\circ}$
1100	3	86	1
	4	88	2
1150	3	95	3
	4	96	4
1200	3	95	5
	4	96	6

Tabela 5 - Rendimentos para diferentes combinações de tempo e temperatura de redução-difusão

A baixas temperaturas e curtos tempos, a reação de redução deve ser incompleta e grande parte do samário permanece na forma de óxido, o que explica o baixo rendimento. A micrografia apresentada na figura 23 ilustra esse fenômeno. Observa-se que no interior da partícula encontram-se óxidos remanescentes juntamente com a fase de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

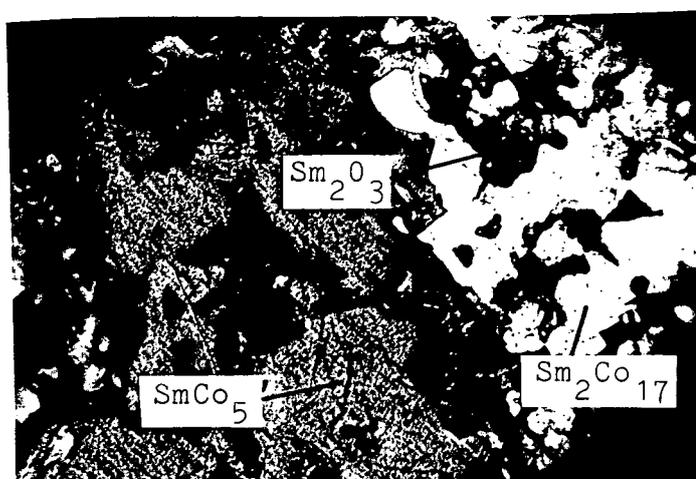


Figura 23 - Micrografia de pó da liga obtida na condição 2. Ataque Nital 5%.

A presença dessa fase indica que a quantidade de Sm_2O_3 reduzida não foi suficiente para a formação da liga estequiométrica de SmCo_5 . Além disso, as ligas obtidas nessas condições não são suficientemente homogêneas. Isso é ilustrado na figura 24, onde se observa uma partícula de SmCo_5 em cujo interior apresentam-se fases de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e cobalto.

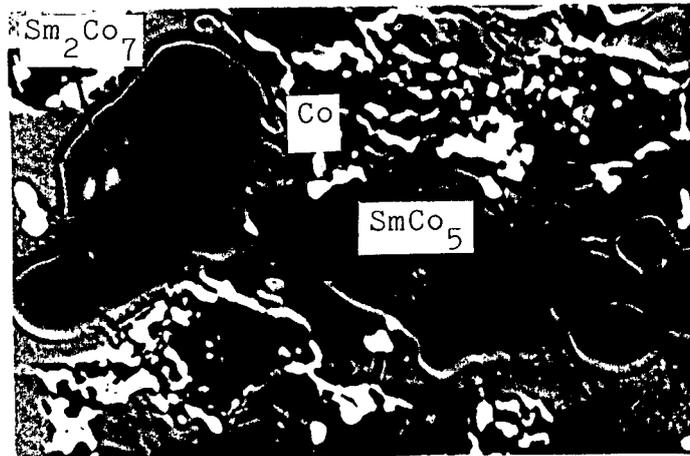


Figura 24 - Micrografia da liga produzida na condição 1, obtida em MEV através de contraste de fases por elétrons refletidos.

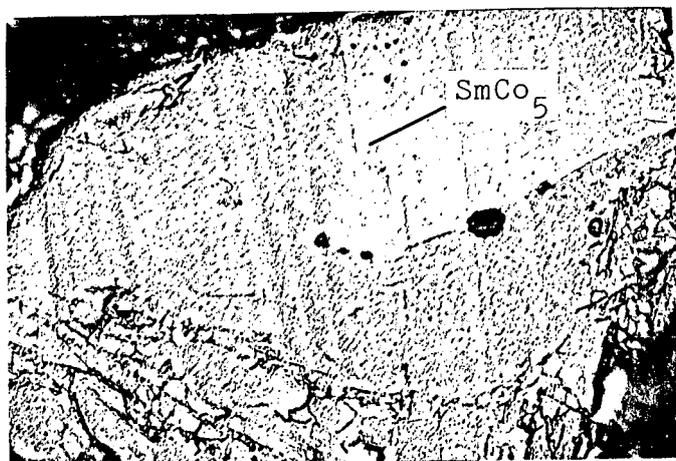


Figura 25 - Micrografia de uma liga produzida na condição 5
Ataque: Nital 5%

À medida que o tempo e a temperatura são elevados, observa-se um acréscimo no rendimento e uma melhora da homogeneização da liga. Isso é ilustrado pela micrografia da figura 25, onde observa-se uma partícula da liga constituída da fase de SmCo_5 praticamente livre de óxidos. No entanto, as reações de redução realizadas em tempos e temperaturas superiores a 3 horas e 1150°C não levaram a um aumento perceptível do rendimento. Krishnan [37] observou, inclusive, um decréscimo no rendimento do processo quando utilizados temperaturas e tempos superiores àqueles aqui empregados, atribuindo o fato à evaporação de quantidades significativas de cálcio da zona de reação.

O tempo necessário à desintegração dos produtos de reação foi determinado através da distribuição de tamanhos de partícula do pó. Os resultados de uma liga produzida nas condições máximas de tempo e temperatura (condição 6) são mostrados na tabela 6.

Tempo de Desinteg. (hora)	Distribuição de tamanhos de partícula (%)			
	38-75 μm	75-112 μm	112-212 μ	>212 μm
01	00	04	10	86
02	03	20	22	55
03	10	22	30	38
05	20	23	27	30
08	25	26	23	26
12	27	28	22	23
15	29	29	17	15
20	29	29	17	15

Tabela 6 - Tempos de desintegração e respectivas distribuições de tamanhos de partícula

Observa-se que após o tempo de 15 horas a liga não apresentou praticamente nenhuma variação na distribuição de tamanhos de partícula. Este tempo foi tomado como o tempo de desintegração visto que as ligas produzidas em temperaturas e tempos inferiores necessitam de tempos de desintegração mais reduzidos.

Como critério para a avaliação do grau de desintegrabilidade foram utilizados o tamanho de partícula médio, medido pelo método Fisher, e a distribuição de tamanhos de partícula obtida por peneiramento. Os resultados obtidos pelos dois métodos estão apresentados na tabela 7.

Condição	Tamanho de Partícula	Distribuição de tamanhos (% peso)			
		38-75 μ m	75-112 μ m	112-212 μ m	> 212 μ m
01	13	80	15	05	00
02	19	73	13	09	05
03	25	50	28	12	10
04	26	45	30	12	13
05	32	35	34	16	15
06	39	29	29	17	25

Tabela 7 - Tamanho de Partícula e distribuição de tamanhos para 6 diferentes combinações de tempo e temperatura (ver tabela 5)

Observa-se que a redução do tempo e temperatura de reação da condição 6 para a condição 3 permite um aumento substancial do grau de desintegrabilidade, afetando muito pouco o rendimento da reação. Essa condição foi tomada como condição

ótima para a produção da liga, visto que foi possível combinar um alto valor de rendimento, juntamente com a obtenção de uma liga com bom grau de desintegrabilidade, tanto medindo-se pelo método do tamanho médio de partícula como pelo método da distribuição de tamanhos de partícula. Um fato interessante observado é que o tempo de desintegração necessário coincide com uma absorção de água pelo material exposto de aproximadamente 60%-80% daquela necessária para a hidratação completa do CaO contido na massa. A reação de hidratação é dada pela equação abaixo:



A relação massica de $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$, calculada a partir dessa equação, é de 0,30. O tempo de desintegração variou de liga para liga. No entanto o % de H_2O absorvido ficou dentro da faixa acima mencionada. Como a desintegração ocorre pelo inchamento das partículas de CaO, devido a sua hidratação, poder-se-ia utilizar como critério para a fixação do tempo de desintegração a absorção de uma quantidade de água dentro dos percentuais acima verificados.

Cabe salientar, ainda, que a classificação por peneiramento não caracteriza exatamente uma distribuição de tamanhos de partículas individuais, visto que nesse caso, tem-se um grande número de aglomerados de partículas, cujos contatos entre elas não foram rompidos pela ação da desintegração. Quanto maior a dificuldade de desintegração maior deve ser o número de aglomerados, visto ser maior a massa de pó retida nas peneiras de maior abertura. A figura 26 mostra

uma micrografia do pó após a desintegração onde se podem identificar partículas individuais.



20μm

Figura 26 - Micrografia da Liga de SmCo₅ após a desintegração

Observa-se, também, que os tamanhos das partículas individuais estão entre 10 e 30 μm, enquanto que a distribuição de tamanhos de partícula apresenta somente tamanhos acima de 38μm. Isto se deve ao fato de que as partículas muito pequenas magnetizam-se espontaneamente e, por isso, formam aglomerados que acabam sendo retidos na peneira de 38μm.

5.2- LAVAGEM E LIXIVIAÇÃO DA LIGA

As etapas de lavagem e lixiviação têm por objetivo a eliminação dos resíduos da reação (Ca e Sm₂O₃), os quais têm efeitos negativos, tanto sobre a sinterabilidade da liga, quanto sobre as propriedades magnéticas dos ímãs. Na tabela 8 são apresentados os teores de oxigênio e de cálcio para duas ligas após a lavagem por tempo de 4 horas.

Liga	Cálcio (% peso)†	Samário (% peso)†	Oxigênio (ppm)*	Oxigênio (ppm)**
1	0,2	40,4	8057	8100
2	0,2	39,8	8963	7720

* oxigênio medido pelo método descrito no item 4.2.2.c2

** oxigênio medido pelo método descrito no item 4.2.2.c1

† teores medidos por EDS

Tabela 8 - Teores de cálcio, samário e oxigênio de 2 ligas
após lavagem em água

Como pode ser observado na tabela 8, a quantidade de cálcio, após a etapa de lavagem, é drasticamente reduzida, enquanto que o teor de oxigênio ainda permanece bastante elevado. Considerando-se que o cálcio apresenta-se na liga na forma de CaO , o percentual de 0,2 % corresponde a apenas 0,05% do oxigênio medido e pode-se concluir que o teor de oxigênio presente se deve principalmente ao Sm_2O_3 . O percentual de Sm_2O_3 calculado a partir do oxigênio medido pelo método descrito no item 4.2.2.c2 corresponde a aproximadamente 6,0%, em peso o que indica que praticamente todo o Sm_2O_3 residual ainda permanece agregado à liga após a etapa de lavagem. Outras evidências de que grande parte do oxigênio contido na liga se deve ao óxido de samário é a boa concordância dos percentuais de oxigênio calculados pelo método 4.2.2.c2 com o método 4.2.2.c1, o qual considera todo o oxigênio como estando na forma de óxido de samário (ver a tabela 8). A dificuldade da redução do teor de óxido de samário através da lavagem se deve basicamente à baixíssima solubilidade do mesmo na água, aliado ao fato de que esse apresenta-se, em grande parte, envolvido pela massa

reduzida. A redução dos teores de Sm_2O_3 foi conseguida através da lixiviação em soluções ácidas, baseando-se nos experimentos de Hsi [54] e Krishnan [37], os quais conseguiram, após a lixiviação, reduzir os teores de oxigênio para 0,1% e 0,4%, respectivamente. Os resultados das análises de oxigênio, cálcio e samário metálico, após a lixiviação com ácido acético e ácido clorídrico, são apresentados na tabela 9. Como se pode observar através dessas análises, as lixiviações em ácido acético e ácido clorídrico reduziram profundamente o teor de oxigênio, além de praticamente eliminar o óxido de cálcio

Lixívia (ácido)	Cálcio (% peso)†	Samário (% peso)†	Oxigênio (ppm)*	Oxigênio (ppm)**
acético	0,01	36,0	4807	4020
clorídrico	0,02	31,5	5506	4300

* oxigênio medido pelo método descrito no item 4.2.2.c2

** oxigênio medido pelo método descrito no item 4.2.2.c1

† teores medidos por EDS

Tabela 9 - Teores de oxigênio, cálcio e samário da liga de SmCo_5 após lixiviação

No entanto, as análises metalográficas da liga após a sinterização mostraram que a lixiviação em ácido clorídrico levou a uma perda significativa de samário da liga, observada pela presença de um percentual de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ em torno de 40% enquanto que nas ligas lixiviadas com ácido acético este percentual ficou em torno de 3%. As micrografias da liga lixiviada com ácido acético e ácido clorídrico, após a sinterização a 1200°C e tratamento térmico a 800°C , são mostradas nas figuras 27 e 28, respectivamente. Outro fato que

dá suporte a essa conclusão são as próprias análises de microsonda, que indicaram um percentual de Sm consideravelmente baixo para as amostras lixiviadas em ácido clorídrico. Estes resultados, no entanto, não são conclusivos a respeito de qual a lixívia é mais adequada, mas sim de que a redução do samário metálico é muito mais sensível ao ácido clorídrico do que ao ácido acético. No entanto, como a redução do oxigênio foi satisfatória com a lixívia de ácido acético, essa foi utilizada nos experimentos subsequentes.

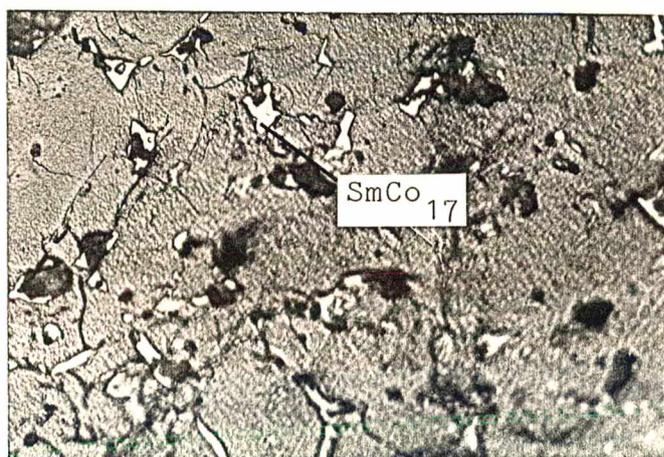


Figura 27 - Micrografia da liga lixiviada em ácido acético após sinterização

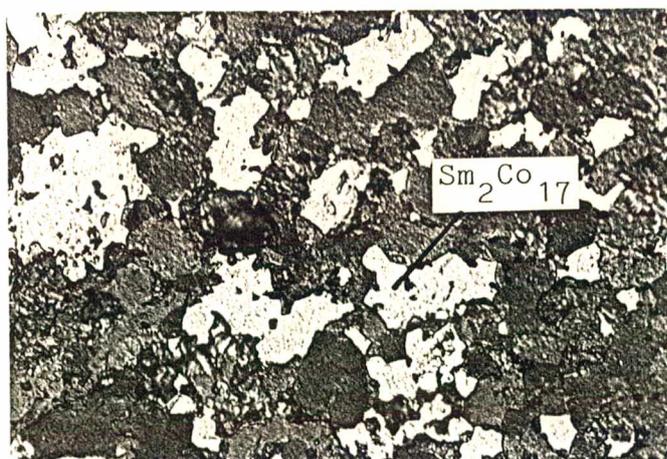


Figura 28 - Micrografia da liga lixiviada em ácido clorídrico após sinterização

5.3 MOAGEM E MISTURA

5.3.1 MOAGEM

Tanto o moinho de bolas como o moinho atritor mostraram-se adequados à moagem das ligas no que se refere à obtenção do tamanho de partícula e distribuição de tamanhos de partícula desejados. As figuras 29 e 30 mostram a variação do tamanho médio de partícula da liga de SmCo_5 em função do tempo de moagem em moinho de bolas e moinho atritor, respectivamente. Da mesma forma como observado por Ormerod [26], verificou-se que o moinho atritor permitiu a obtenção do tamanho de partícula desejado em tempo substancialmente inferior ao moinho de bolas.

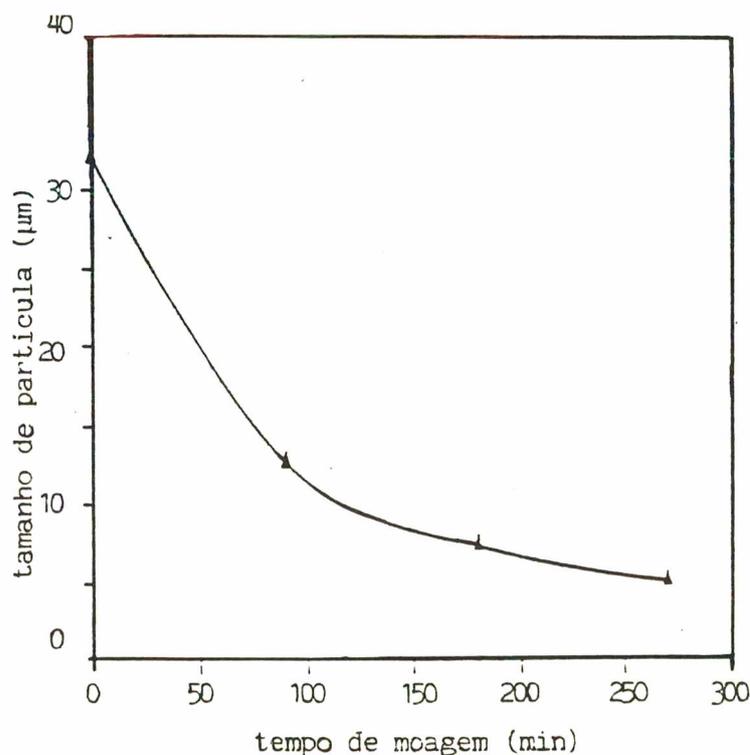


Figura 29 - Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem em moinho de bolas

* método ótico (item 4.2.6)

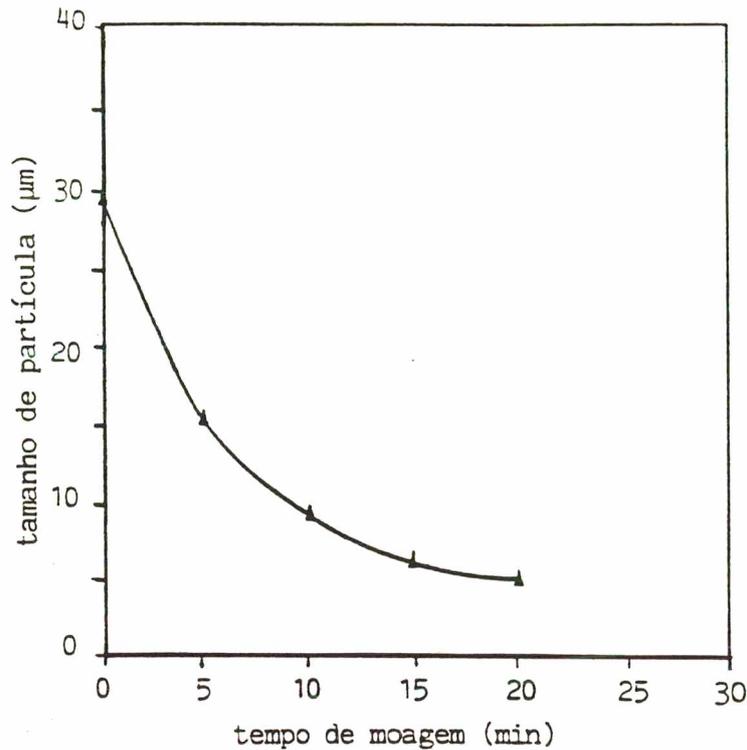


Figura 30 - Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem em moinho atritor
* método ótico (item 4.2.6)

A figura 31 mostra a distribuição de tamanhos de partícula dos pós obtidos nos dois moinhos. Os dois pós apresentam um tamanho médio de partícula de $6\mu\text{m}$, medido pelo método ótico. Observa-se que com o moinho de bolas obteve-se uma distribuição de tamanhos de partícula levemente mais fechada, o que é benéfico tanto do ponto de vista de alinhamento em campo magnético como de sinterabilidade do pó [34].

No que se refere ao percentual de oxigênio absorvido na moagem, determinado pelo método ótico (item 4.2.2.c1), não se observou nenhuma diferença significativa entre os pós

obtidos nos dois equipamentos. Principalmente por questão de disponibilidade de equipamento, as moagens subsequentes foram realizadas em moinho de bolas.

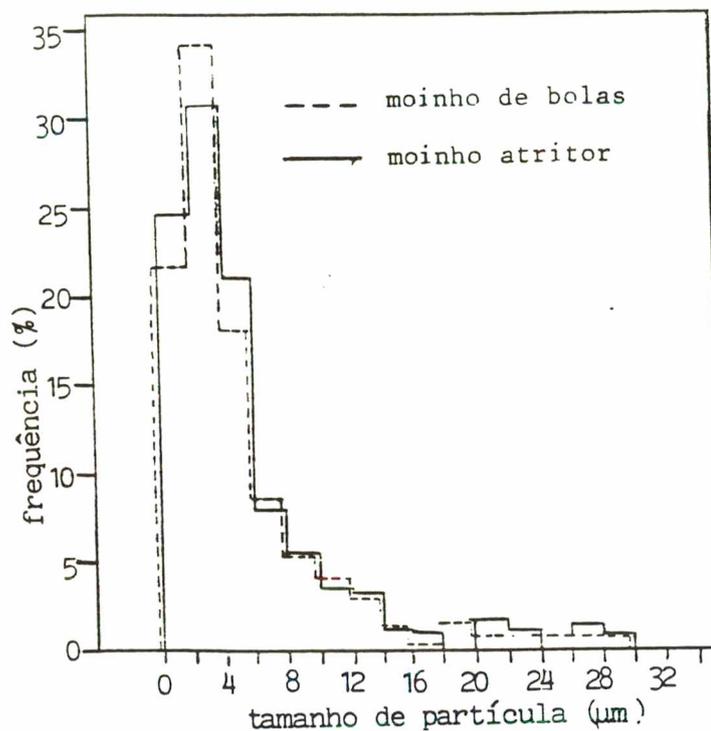


Figura 31 - Distribuição de tamanhos de partícula de pós moídos em moinho de bolas e moinho atritor
* método ótico (ítem 4.2.6)

No gráfico mostrado na figura 32 é apresentada a variação do teor de oxigênio medido por redução carbotérmica (ítem 4.2.2.c2) em função do tempo de moagem em moinho de bolas. Como era de se esperar, o percentual de oxigênio cresce continuamente com o tempo de moagem devido ao aumento da superfície específica do pó. No entanto, a taxa de oxidação decresce gradativamente durante moagem. Isso se deve ao fato de que a própria taxa de redução de tamanho de partícula e,

portanto, a taxa de aumento da superfície específica também diminui à medida que o tempo de moagem avança.

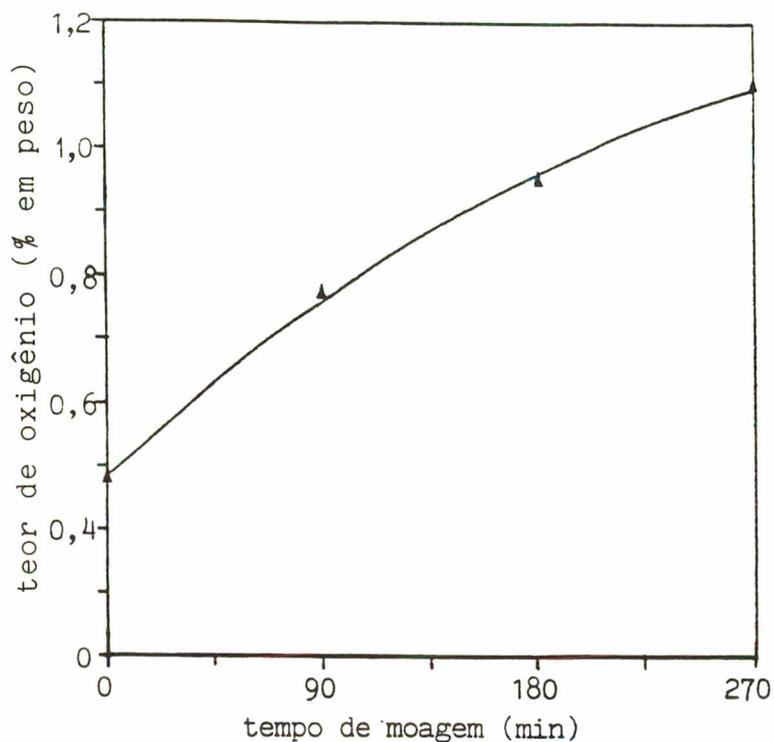


Figura 32 - Variação do teor de oxigênio com o tempo de moagem

* método de redução carbotérmica

Para fins de comparação são apresentados na tabela 10 os tamanhos de partícula medidos pelo método Fisher e pelo método ótico, bem como os teores de oxigênio medidos por redução carbotérmica e por microscopia ótica. O método ótico indicou, em todas as medidas, um tamanho de partícula levemente superior àquele medido pelo método Fisher. Essa diferença se deve, seguramente, ao fato de que os dois métodos baseiam-se em diferentes princípios de medição.

Tempo (min)	0	90	180	270
T.P.† (μm)	29,0	10,5	6,0	4,0
T.P.†† (μm)	32	13	8	6
Oxigênio (ppm)*	4807	7700	9505	11207
Oxigênio (ppm)**	4020	7000	8730	10800

† Tamanho de partícula medido pelo método Fisher

†† Tamanho de partícula medido pelo método ótico

* Teor de oxigênio medido pelo método de redução carbotérmica

** Teor de oxigênio medido pelo método ótico

Tabela 10 - Comparação entre os métodos de medição de tamanho de partícula e teor de oxigênio

Além disso, como o limite de resolução do método ótico situa-se em torno de $0,5 \mu\text{m}$, a diferença relativa entre os tamanhos de partícula medidos pelos dois métodos foi substancialmente superior para tamanhos de partículas menores. Nas figuras 33 e 34 são apresentadas micrografias da liga de SmCo_5 antes e após a moagem em moinho de bolas por 180 min. Pode-se observar que após 180 min de moagem o pó apresenta um grande número de partículas com tamanhos próximos do limite de resolução de $0,5 \mu\text{m}$.

As medidas dos teores de oxigênio, segundo os métodos de redução carbotérmica e ótico, apresentam, por sua vez, uma diferença relativa maior para baixos teores de oxigênio. Isso decorre provavelmente do fato de que para baixos teores de

oxigênio, o percentual de óxidos observado é cada vez mais próximo do limite de resolução do próprio método, que é de 1%, segundo A. Brusdeylins [55].



Figura 33 - Micrografia do pó antes da moagem



Figura 34 - Micrografia do pó após moagem por 180 min em moinho de bolas

Para a produção dos ímãs foram utilizados pós com tamanhos de partícula de $6\mu\text{m}$ FSSS. Os pós com esse tamanho de partícula apresentaram teores de oxigênio toleráveis,

permitindo a obtenção de boas propriedades magnéticas. A moagem da liga aditiva (Sm_2Co_7) foi realizada em moinho de bolas, empregando-se condições idênticas àsquelas utilizadas para a liga base (SmCo_5). A variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem é apresentada na figura 35. Como pode ser observado, o tempo necessário à obtenção de um tamanho de partícula de $6\mu\text{m}$ foi a metade daquele necessário para a liga base. A maior fragilidade da liga de Sm_2Co_7 em relação a liga de SmCo_5 deve-se, provavelmente, a presença da fase SmCo_3 (figura 36) a qual apresenta uma forma ramificada e uma dureza superior (960 HV 10) comparativamente as fases SmCo_5 e Sm_2Co_7 (750 HV 10)

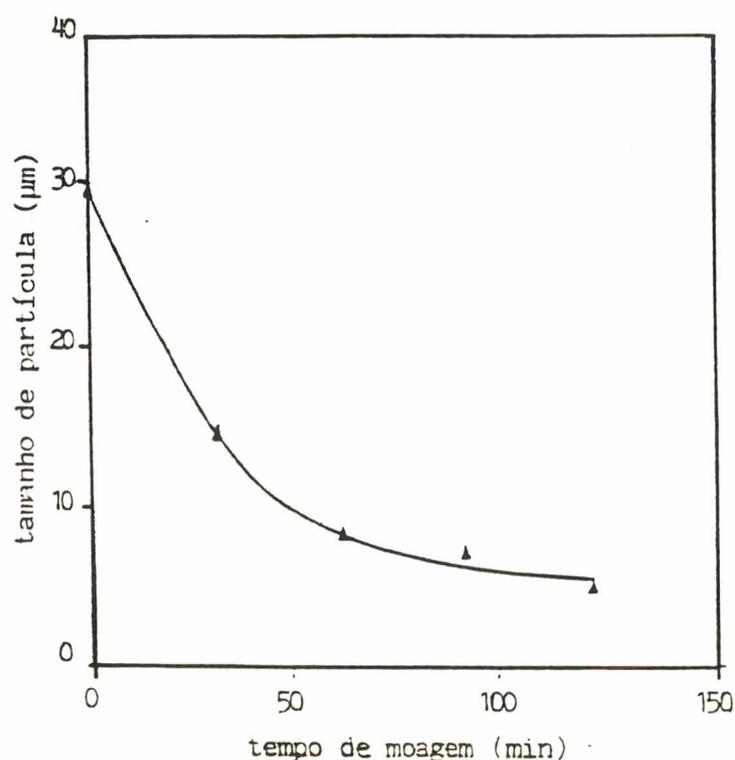


Figura 35 - Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem em moinho de bolas da liga aditiva



Figura 36 - Micrografia da liga aditiva mostrando a fase SmCo_3 .

5.3.2 MISTURA DA LIGA ADITIVA À LIGA BASE

A mistura da liga aditiva (Sm_2Co_7) à liga base (SmCo_5) foi realizada com dois objetivos:

- i) Compensar as perdas de samário, devido à oxidação seletiva do mesmo durante o processamento;
- ii) Tornar a composição da liga levemente hiperestequiométrica, a fim de alcançar máximos valores de coercitividade.

A base para o cálculo do percentual de liga aditiva a ser misturada à liga base para a obtenção da composição desejada, foram as composições em termos de samário metálico das duas ligas, após a moagem e sinterização. As composições foram determinadas pelo método descrito no ítem 5.2.2. As composições em termos de samário metálico para as duas ligas foram:

Liga Base = 31,5% em peso de Samário metálico (23 % $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$)

Liga Aditiva = 40% em peso de Samário metálico (74% Sm_2Co_7)

A composição desejada deve ser igual a média ponderada das duas ligas misturadas dada por:

$$CD = \%LB.CB + \%LA.CA$$

$$CD = (1-\%LA).CB + \%LA.CA$$

Isolando %LA temos:

$$\%LA = \frac{CD - CB}{CA - CB}$$

Onde:

CD = Composição Desejada

CA = Composição da Liga Aditiva

CB = Composição da Liga Base

%LA = Percentual da Liga Aditiva

%LB = Percentual da Liga Base

%LB = 1 - %LA

Considerando-se CD=34,5% de samário, temos:

$$\%LA = \frac{34,5 - 31,5}{40 - 31,5} = 35\%$$

As primeiras misturas foram realizadas em moinho de bolas, com baixa rotação (30rpm). No entanto, observou-se uma pequena variação do tamanho de partícula após a mistura, o que

tornaria o processo pouco controlável. Além disso, devido à necessidade de secagem da mistura em face da utilização de um meio líquido para prevenir a oxidação, esse equipamento foi substituído por um misturador tipo Y. Com este misturador não se verificou nenhuma variação de tamanho de partícula e foi possível, também, controlar a oxidação pela proteção com gás, com o que se eliminou a etapa de secagem. A quantidade de liga aditiva misturada foi variada em torno do valor tomado como base em $\pm 10\%$, permitindo com isso, além de encontrar o percentual de liga aditiva necessário à obtenção de máximos valores de densidade e coercitividade, avaliar também a influência da composição química nas propriedades magnéticas e na densidade dos ímãs após a sinterização.

5.4 ORIENTAÇÃO E COMPACTAÇÃO DO PÓ EM CAMPO MAGNÉTICO

A orientação em campo magnético é realizada com o objetivo de alinhar as partículas em uma direção preferencial (direção do campo aplicado) e com isso obter a máxima magnetização (Br). O grau de alinhamento obtido é basicamente função da intensidade do campo aplicado, da pressão de compactação e da forma das partículas. De uma forma geral o alinhamento será tanto melhor quanto maior o campo aplicado e menor a pressão aplicada. Esta última, por sua vez, deverá ter um valor tal, que garanta a produção de um compactado com resistência suficiente para ser manuseado e com uma densidade verde que permita alcançar a densidade final desejada ($7,8\text{g/cm}^3$). Foram empregadas pressões de até 300 MPa sem

prejuízo apreciável do grau de alinhamento das partículas. No entanto, com tais valores de pressão ocorreram problemas de deformação do conjunto matriz-punção. Pressões de 100 MPa produziram compactados com pouca resistência mecânica os quais frequentemente se esboroavam quando extraídas da matriz e no manuseio. Com pressões de 200 MPa conseguiu-se garantir suficiente resistência mecânica, além de um grau de alinhamento (93%) sensivelmente superior àquele obtido com pressões de 300 MPa. Utilizou-se sempre campos magnéticos em torno de 13 kOe (entre-ferro = 8mm e tensão de 200 V). As amostras compactadas com esse campo foram facilmente desmagnetizadas pela aplicação de um campo reverso de aproximadamente 30% do campo utilizado para a orientação. O grau de alinhamento pôde ser também observado de forma qualitativa através da análise de domínios. A micrografia apresentada na figura 37 mostra a estrutura de domínios (corte paralelo a direção de magnetização) onde pode-se facilmente observar o alinhamento preferencial dos domínios magnéticos.



Figura 37 - Micrografia de uma amostra mostrando o alinhamento dos domínios magnéticos. Luz polarizada

5.5 SINTERIZAÇÃO

5.5.1 ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO

As ligas de SmCo_5 , devido à presença do elemento samário (terra-rara), conhecido como um dos metais mais reativos da natureza, são bastante susceptíveis à oxidação. A oxidação tem como consequências, não só a redução da sinterabilidade do pó, como também a diminuição das propriedades magnéticas. Isso pode decorrer da presença de quantidades excessivas de óxidos, ou da redução de quantidades apreciáveis da fase magnética (SmCo_5). Por esse motivo, um controle rígido da atmosfera de sinterização é um fator decisivo para a obtenção de ímãs de boa qualidade.

A obtenção de uma atmosfera adequada envolveu, anteriormente à introdução do cadinho, as seguintes operações:

- i) Introdução de material de sacrifício na câmara de sinterização;
- ii) evacuação e aquecimento (300°C) da câmara de sinterização para desprendimento dos gases adsorvidos nas paredes desta;
- iii) lavagem da câmara com gás argônio ultrapuro;
- iv) aquecimento da câmara de sinterização até a temperatura de 1150°C sob argônio ultrapuro.

Com o objetivo de evitar-se a oxidação da liga, além da obtenção de uma atmosfera a mais pura possível, foi também empregado o aquecimento rápido das amostras. O objetivo dessa

operação é manter as amostras o menor tempo possível em contato com a atmosfera do forno antes de iniciar-se o processo de sinterização, reduzindo assim a oxidação das mesmas. Isso foi possível através do dispositivo mostrado na figura 14, o qual permite a introdução rápida do cadinho na zona quente do forno.

A influência da atmosfera na cinética de sinterização foi verificada através de ensaios de dilatometria. Variou-se o grau de pureza da atmosfera utilizando-se materiais de sacrifício como o cavaco de titânio e o pó de SmCo_5 . Como pode ser observado na figura 38, a presença do material de sacrifício levou a uma retração substancialmente superior do material. Isso decorre basicamente do fato de que a presença do material de sacrifício diminuiu a quantidade de oxigênio e umidade disponíveis da atmosfera de sinterização.

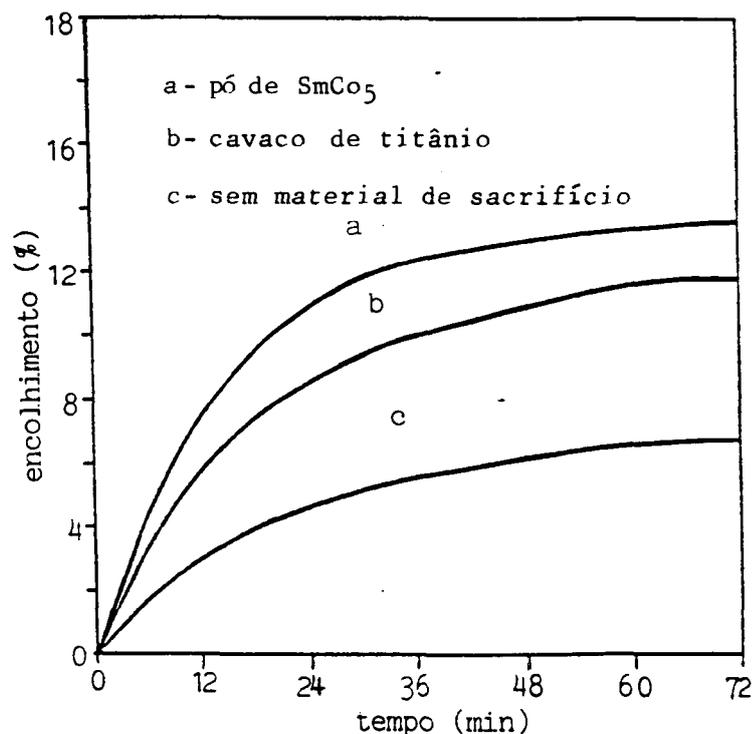


Figura 38 - Dilatogramas de ligas sinterizadas em atmosferas com diferentes graus de pureza

5.5.2 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA DENSIDADE FINAL DOS ÍMÃS

A figura 39 mostra a variação da densidade em função do teor de samário metálico, calculado através do método descrito no item 4.2.2.b. As amostras foram sinterizadas a 1100°C por 1 hora.

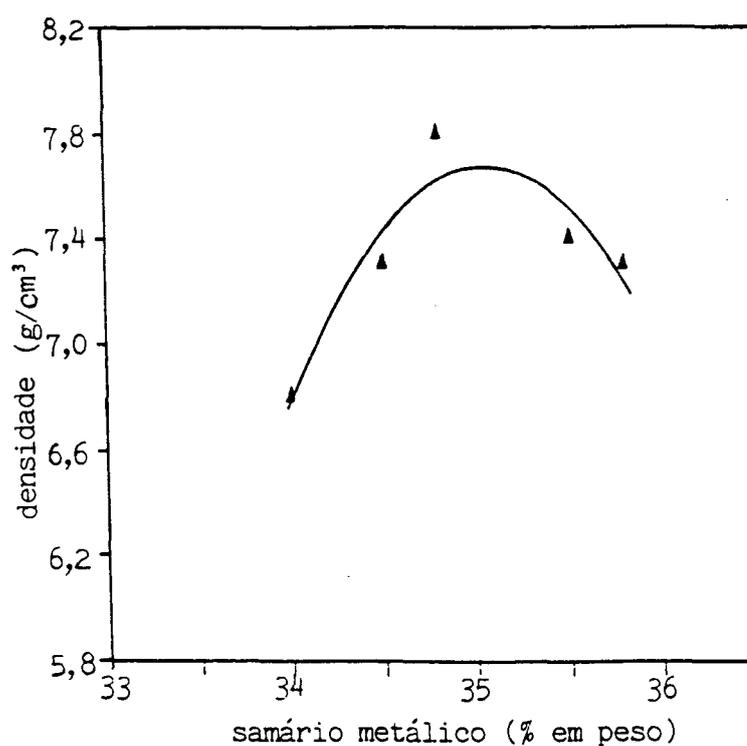


Figura 39 - Variação da densidade em função da composição química

Os resultados mostram uma boa concordância com aqueles obtidos por M.G.Benz [45], indicando a necessidade de uma composição hiperestequiométrica em, termos de Sm, para alcançar máximos valores de densidade. Além disso, pode-se observar através do diagrama de fases que a composição

correspondente à obtenção de um valor máximo de densidade encontra-se aproximadamente na fronteira da região de homogeneidade do SmCo_5 . Este fato é sustentado pela hipótese de Gessinger [46] de que essa composição corresponde à maior concentração de lacunas de cobalto na estrutura do SmCo_5 . Segundo ele, essas lacunas são responsáveis pelo mecanismo de transporte de material durante a sinterização e portanto, quanto maior a sua concentração maior será a sinterabilidade do material. Para a obtenção da composição química correspondente à máxima densidade foi adicionado à liga base um percentual de 37% de Sm_2Co_7 . Após a sinterização, a liga apresentou apenas 12% de Sm_2Co_7 (34,8% Sm metálico) na sua microestrutura. Isso indica que aproximadamente 25% do Sm_2Co_7 adicionado foi utilizado para suprir as perdas de Sm metálico durante o processamento da liga. A análise de oxigênio da amostra com 12% de Sm_2Co_7 indicou um teor de 6500ppm. O fato de o teor de oxigênio ser relativamente mais baixo do que aquele medido na liga base após a moagem (ver tabela 10), decorre, provavelmente, da adição da liga de Sm_2Co_7 para corrigir a composição química. Essa última, pelo fato de ser obtida pelo processo de fusão, apresenta um teor de oxigênio substancialmente mais baixo, fazendo com que a mistura resultante apresente um teor de oxigênio inferior ao da liga base.

A análise química das amostras via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e fluorescência de raios-X está indicada na tabela 11, juntamente com o percentual de Sm total esperado (teórico), calculado a partir do percentual de Sm_2Co_7

adicionado. Utilizou-se como base para o cálculo a composição da liga base de 36% de Sm e a composição da liga aditiva (Sm_2Co_7) de 42,2%.

Composição Química % de Sm em peso			
Composição esperada *	EDS	Fluorescencia	% de Sm_2Co_7 adicionado
37,55	37,2	37,6	25%
38,30	38,4	38,0	37%
38,80	39,4	38,4	45%

Tabela 11 - Composição química de amostras sinterizadas

Como pode ser observado na tabela, os dois métodos de medida foram satisfatórios para detectar variações de composição química em torno de 0,5% em peso. Observa-se, também, que o teor total de samário da liga é substancialmente superior ao teor de samário metálico. Essa diferença deve-se ao fato de parte do samário estar na forma de óxido. Nas figuras 40, 41, 42 e 43 são apresentadas micrografias de amostras sinterizadas com composições químicas distintas. Observa-se que a obtenção de uma microestrutura com porosidade adequada (< 10%), foi conseguida sinterizando-se ímãs com composição em torno de 35% de Sm metálico (fig. 41 e 42). Além disso, verifica-se que a amostra sinterizada com a presença de menor quantidade de Sm_2Co_7 (fig. 40) apresentou uma porosidade maior do que as outras. Isso está de acordo com a hipótese de Gessinger [46], pois a quantidade de lacunas presentes na liga aproximadamente estequiométrica deve ser mais reduzida do que naquelas com presença de Sm_2Co_7 (liga hiperestequiométrica).

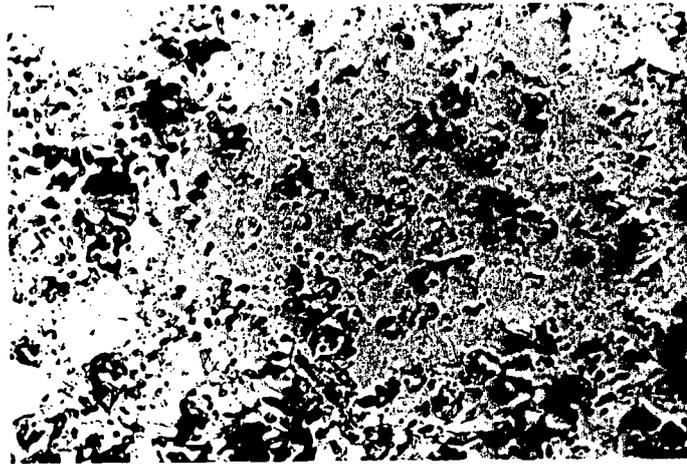


Figura 40 - Micrografia de uma amostra com 34,0 % de Sm metálico. Ataque: Persulfato de amônia 10%

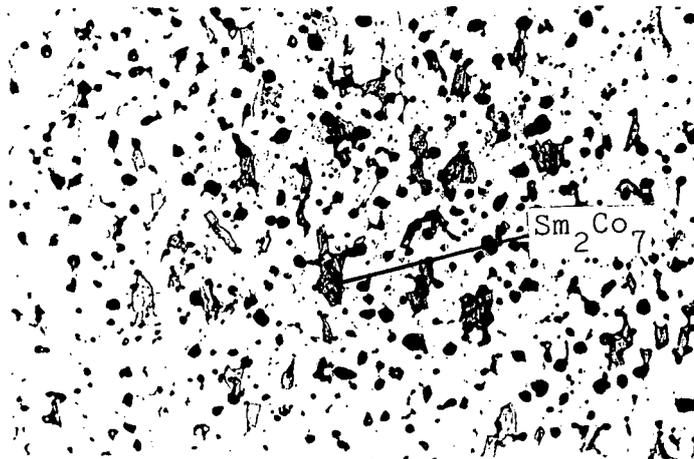


Figura 41 - Micrografia de uma amostra com 34,8% de Sm metálico. Ataque: Persulfato de amônia 10%



Figura 42 - Micrografia de uma amostra com 35,2% de Sm metálico. Ataque: Persulfato de amônio 10%.

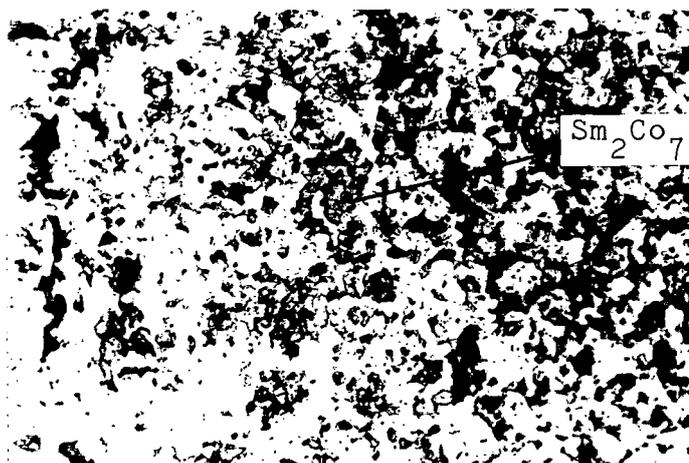


Figura 43 - Micrografia de uma amostra com 35,8% de Sm metálico. Ataque: Persulfato de amnio 10%.

5.5.3 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA COERCITIVIDADE

O gráfico apresentado na figura 44 mostra a influência da composição química na coercitividade de amostras sinterizadas a 1100°C e tratadas termicamente a 900°C .

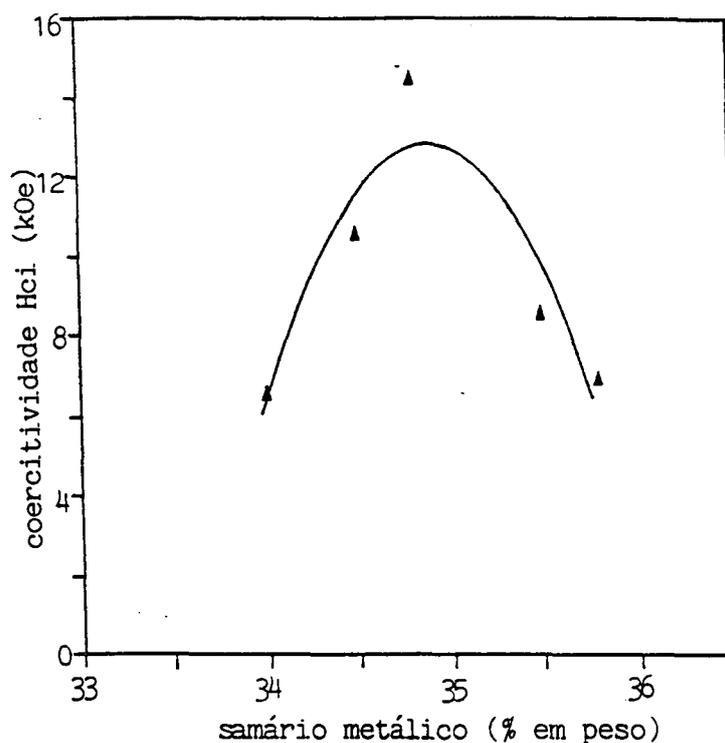


Figura 44 - Variação da coercitividade com a composição química

A composição química foi determinada pelo método descrito no item 4.2.2.b. Da mesma forma como observado por Benz [45], verificou-se que as composições químicas que levam a altos valores de densidade resultam, também, em ímãs com máximos valores de coercitividade. Benz [45] propõe que deve existir uma relação entre a estrutura de defeitos pontuais influenciando a taxa de encolhimento e aquela influenciando o Hci. Segundo ele, altos valores de Hci são alcançados quando a estrutura de defeitos é menos favorável à nucleação de domínios reversos nos contornos de grão. O fato interessante por nós observado é que, mesmo após o tratamento térmico a 900⁰C, quando a maior parte das lacunas já foi eliminada, a coercitividade ainda é altamente influenciada pela composição química. Aparentemente o fenômeno aqui observado não poderia ser unicamente explicado pela presença das lacunas. De qualquer forma, a composição química ainda deve manter alguma influência sobre a estrutura de defeitos que determina a maior ou menor coercitividade do material.

5.5.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NA COERCITIVIDADE

O gráfico apresentado na figura 46 mostra a influência da temperatura de tratamento térmico na coercitividade dos ímãs. Valores máximos de coercitividade foram obtidos para temperaturas de 900⁰C.

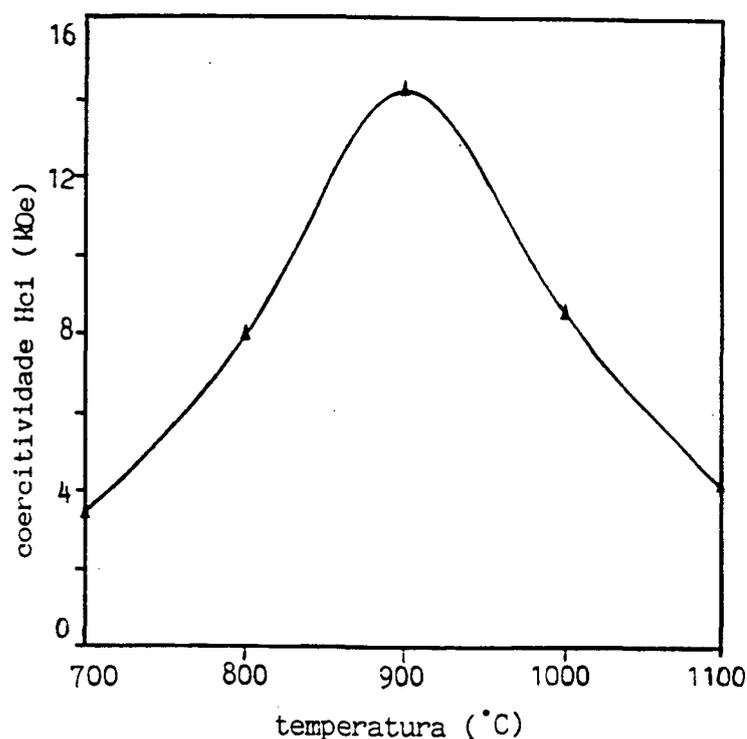


Figura 46 - Variação da coerçitividade com a temperatura de tratamento térmico

Segundo Silberstein [44], máximos valores de coerçitividade são alcançados quando :

- i) Os grão são livres de defeitos para evitar qualquer decréscimo local de anisotropia.
- ii) As impurezas ou fases não magnéticas se apresentam nos contornos de grão, para impedir que as paredes de domínio os atravessem.

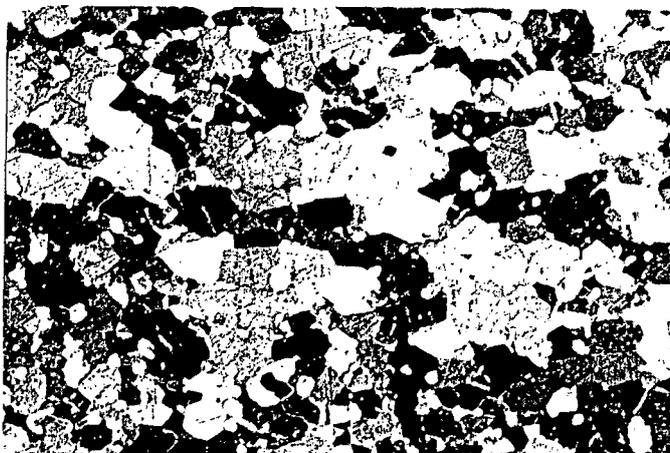
Segundo Ervens [56], o efeito do tratamento térmico é a redução de defeitos cristalinos, que poderiam funcionar como pontos de nucleação de domínios reversos e a precipitação de

óxidos nos contornos de grão, os quais funcionam como barreiras à movimentação de domínios reversos. A precipitação de óxidos decorre da redução da solubilidade do oxigênio quando do resfriamento da temperatura de sinterização para a temperatura de tratamento térmico [53]. A temperaturas abaixo de 900°C esses óxidos podem segregar-se em partículas muito grandes, diminuindo o efeito de ancoramento dos domínios reversos e, por isso, reduzindo a coercitividade. A redução da coercitividade em amostras tratadas em temperaturas inferiores a 780°C deve-se, também, à presença de precipitados de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, decorrentes da decomposição eutetoide do SmCo_5 . Segundo Fidler [50], esses precipitados devem atuar como pontos de nucleação de domínios já nos primeiros estágios de sua formação, quando ainda se apresentam em nível submicroscópico [50].

5.5.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA COERCITIVIDADE

Observou-se um decréscimo da coercitividade para com o aumento da temperaturas de sinterização da mesma forma como constatado por Naastepad [39]. As análises metalográficas mostraram que em temperaturas da ordem de 1100°C não ocorreu um crescimento de grão acentuado (fig.47). Partindo-se do pressuposto que o tamanho de grão inicial seja igual ao tamanho de partícula medido após a moagem, este acréscimo foi em média de $3\ \mu\text{m}$ para temperaturas de sinterização de 1100°C . No entanto para temperaturas superiores, em torno de 1160°C o tamanho de grão aumenta significativamente (fig.48). Segundo Adler [52], a

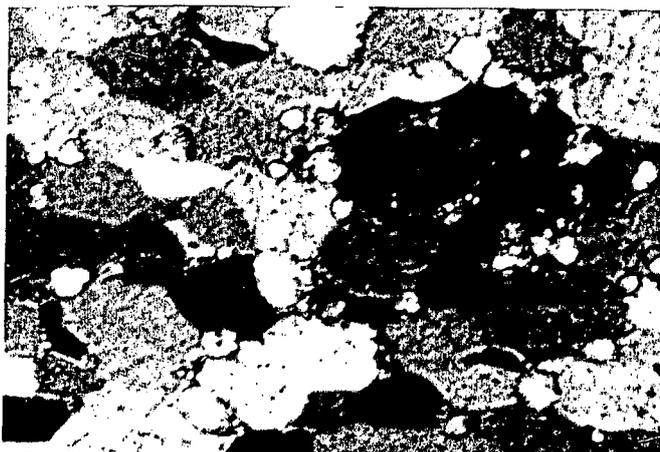
redução da força coercitiva com a temperatura ocorre devido a diminuição do efeito de ancoramento dos domínios proporcionado pelos contornos de grão.



10μm

Figura 47 - Micrografia de uma amostra sinterizada a 1100^oC

Luz polarizada



10μm

Figura 48 - Micrografia de uma amostra sinterizada 1160^oC

Luz polarizada

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. Produção da Liga

a. Com o processo R-D, é possível obter intermetálicos de Sm-Co, sendo, o rendimento do processo, a composição química e de fases, e o grau de desintegrabilidade da liga, variáveis dependentes de parâmetros do processo como: tempo e temperatura de redução-difusão, grau de homogeneidade da mistura dos reagentes, pressão de compactação e excessos de cálcio e de samário empregados.

b. Valores máximos de rendimento são obtidos aumentando-se o grau de homogeneidade da mistura e empregando-se excessos de cálcio em torno de 40% e pressão de compactação da carga de 150 MPa.

c. Com processo de redução-difusão é possível obter a liga com a composição estequiométrica da fase SmCo_5 empregando-se excessos de 15% de Sm_2O_3 quando a rendimento do processo é de 95%.

d. O grau de desintegrabilidade da liga é tanto maior quanto menores os tempos e temperaturas de redução-difusão, isso, em contra-posição, reduz o rendimento da reação para valores muito baixos, comprometendo a economicidade do processo. Além disso,

com temperaturas e tempos muito reduzidos não se obtém a homogeneidade necessária da liga. Com temperaturas e tempos de redução-difusão de 1150°C e 4 horas respectivamente, conseguiu-se obter um grau de desintegrabilidade da liga satisfatório, mantendo-se um rendimento máximo.

e. A lavagem da liga em água reduz consideravelmente os teores de óxido de cálcio da liga. O óxido de samário, contudo, não é praticamente eliminado na etapa de lavagem, devido a sua baixa solubilidade na água. A sua remoção só é possível através de lixiviação em soluções ácidas. O tempo de lixiviação a ser empregado para a remoção do óxido de samário depende da concentração e do tipo de solução ácida utilizada. Lixiviações em ácido acético (10% vol.) por tempo de 20 minutos são suficientes para reduzir os teores de óxido de samário para valores satisfatórios (4807ppm), não reduzindo praticamente o teor de samário metálico da liga.

2. Moagem

a. Tanto o moinho de bolas como o moinho tipo atritor, são adequados a moagem de ligas de Sm-Co no que diz respeito a obtenção do tamanho de partícula e distribuição de tamanhos de partícula desejados. Com o moinho tipo atritor, apesar de se obter o tamanho de partícula desejado em tempo mais curto, não se obtém uma distribuição de tamanhos de partícula tão estreita como no moinho de bolas.

b. Com tempos de moagem de 180 min. (moinho de bolas) obtém-se pós com tamanhos de partícula de $6 \mu\text{m}$ FSSS e teor de oxigênio em torno de 8700 ppm.

c. A moagem da liga de Sm_2Co_7 se dá em tempo menor do que aquele necessário para a liga de SmCo_5 devido a presença da uma fase SmCo_3 cuja forma "ramificada" e a dureza mais elevada que a matriz provavelmente aumentam a fragilidade da liga.

3. Compactação sob Campo Magnético

a. Valores de densidade verde de 50% e graus de alinhamento da ordem de 93% (razão M_r/M_s) foram obtidos empregando-se pressões de 200 MPa e campos de 13 kOe.

4. Sinterização

a. A sinterização de ímãs de SmCo_5 é fortemente dependente da pureza da atmosfera em termos de oxigênio e umidade, os quais reduzem o teor de samário metálico da liga através da formação de óxidos, diminuindo a sinterabilidade da liga e as propriedades finais dos ímãs.

b. A composição química da liga apresenta uma forte influência sobre a sinterabilidade e coercitividade dos ímãs. Valores máximos de coercitividade e densidade são obtidos empregando-se ligas com aproximadamente 35% em peso de samário metálico.

c. Temperaturas de sinterização elevadas ($\approx 1160^{\circ}\text{C}$) levam a um crescimento de grão acentuado, diminuindo o efeito de ancoramento dos domínios magnéticos nos contornos de grão e reduzindo com isso a coercitividade dos ímãs. Temperaturas de 1100°C parecem suficientes à obtenção de uma combinação ótima de densidade (porosidade $< 10\%$) e coercitividade.

d. Com o Tratamento térmico a 900°C obtem-se uma melhora sensível da coercitividade dos ímãs sinterizados.

5. Propriedades obtidas

As propriedades magnéticas dos ímãs produzidos a partir de liga de SmCo_5 obtida por processo de redução-difusão foram as seguintes:

Remanência 8 kG

Coercitividade Intrínseca 14,4 kOe

Produto de Energia máximo 14,6 MGOe

Essas são aproximadamente as propriedades magnéticas obtidas em condições industriais, empregando-se ligas obtidas por processo de redução-difusão.

6 Sugestões

a. Com o trabalho realizado pôde-se adquirir uma idéia bastante clara dos principais parâmetros do processo a serem controlados para a obtenção de ímãs de SmCo_5 de boa qualidade. A melhoria da qualidade dos ímãs reside basicamente na obtenção de ligas de Sm-Co via processo R-D, com teores mais baixos de oxigênio

(redução do óxido de samário) através do emprego de lixívias mais adequadas. Outros fatores que poderiam ainda melhorar a qualidade dos ímãs seriam:

- o emprego de compactação isostática e campo magnético transversal a fim de obter valores de remanência mais elevados através do aumento da densidade final dos ímãs e aumento do grau de alinhamento das partículas.
- a redução do teor de oxigênio absorvido na etapa de moagem e no manuseio posterior do pó, o que permitiria obter valores de coercitividade mais elevados.

b. Como possíveis temas a serem trabalhados no sentido de melhor dominar a tecnologia de obtenção de ímãs a base de ligas R-Co, podemos citar:

- Obtenção da liga aditiva (Sm_2Co_7) via processo R-D
- Obtenção de ligas de custo inferior através da substituição do elemento samário por elementos como o cério e o praseodímio. Essas ligas poderiam ser empregadas na fabricação de ímãs para aplicações menos nobres.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Naastepad, P.A., Z. Angw. Physik. Vol.21, pp 104-108, 1960
- [2] Nesbit, E.A., Williams, H.J., Wernick, J.H., J.Appl. Phys.Vol.33, pp 1674-1675, 1962.
- [3] Bates, L.F., Leach, S.J., Loasby, R.G., Proc.Phys.Soc.London, Vol.68, pp 859-870, 1955
- [4] Nesbitt, E.A., Wernick, J.H., Corenzwit, E., J. Appl. Phys. Vol. 30, pp 365-367, 1969
- [5] Becker, J.J., IEEE Transactions on Magnets, Vol. Mag-4, N^o3, pp 239-249, 1968.
- [6] Wallace, W.E., Rare Earth Intermetallics. New York Academic, pp 266-269, 1973
- [7] Strnat, K.J., Hoffer, G., Olson, J., Ostertag, W., J.Appl. Phys. Vol.38, pp 101-102, 1967.
- [8] Velge, W.A.J.J., Buscow, K.H.J., Conf. on Magnetic Materials and Their Applications, London, England, pp 26-28, 1967
- [9] Strnat, K.J., Hoffer, G., J. Appl. Phys. Vol.38, pp 1001-1002, 1967.
- [10] Buschow, K.H.J., Naastepad, P.A., Westendorp, F.F., J.Appl. Phys. Vol. 40, pp 4029-4032, 1969.
- [11] Das, D.K., IEEE Transactions on Magnetics, Vol. MAG-5, N^o3, pp 214-216, 1969.
- [12] F.F. Westendorp, IEEE Transactions on Magnets, Vol.MAG-6, N^o3, 1970.

- [13] Benz, M.G., Martin, D.L., Applied Physics Letters, Vol.17, N^o4, 1970.
- [14] Benz, M.G., Martin, D.L., J.Appl.Phys., Vol 42, N^o 4 1971.
- [15] Benz, M.G., Martin, D.L., J.Appl.Phys., Vol 42, N^o 7, 1971.
- [16] Zamboni, G., MPR, junho, pp 431-432, 1987.
- [17] Den Broeder, F.J.A., Zijlstra, H., Journal of Applied Physics, Vol. 47, N^o 6, pp 2688-2689, 1976.
- [18] Tawara, Y., Senno H., Trans. IEEE, Magn., Vol 9, pp 560-563, 1972
- [19] Leamy, H.J., Green, M.L., Trans. IEEE Magn. Vol.9, pp 205, 1973
- [20] Ray, A.E., Strnat, K.J., Proc.&th Rare Earth Conf. Moscow, pp 75-77, 1972.
- [21] Mildrum, H.F., Hartings, M.S., Strnat, K.J., AIP Conf. Proc.10, pp 618-620, 1973.
- [22] Nagel, H., Proc.21st. Ann.Conf. on Magnetism and Mag.Mattis., 1975.
- [23] Ojima, T., Tomizawa, S., Yoneyama, T., Hori, T., Transactions on Magnetism Vol.Mag-13, N^o5, 1977.
- [24] Inomata, K., Oshima, T., Ido T., Yamada, M., Appl. Phys. Lett. Vol 30 pp 669-671, 1977.
- [25] Nezu, T., Takugana, M., Igarashi, Z., Proc. 4th Workshop R-Co Perman. Magn. Hakone, Japan, pp 397-399, 1975
- [26] Ormerod, J., J.Less Common Metals, Vol.111, pp 49-69, 1985
- [27] Ervens, W., Goldschmidt Informiert. N^o 48, pp 3-14 1980.

- [28] Chaban, N.F., Kuzma, Y.B., Bilonizhko, N.S., Kachmar, O.O.
Petrov, N.U., Dopov. Akad.Nauk SSSR Vol 10, pp 873, 1979.
- [29] Stadelmeier H.H., N.A. Eimary, Cheng, S., Mater. Lett.
Vol.2, pp169, 1983.
- [30] Sagawa, M., Fujimara,S., Toawa, N., Yamamoto, H.,
Matsura,Y., J. Appl. Phys. Vol.55, pp 2083-2087, 1984
- [31] Hergert, G., MPR, junho, 1987.
- [32] Hergert, G., Goldschmidt Informiert, N^o 35, pp 13-22, 1975.
- [33] Krishnan, T.S., Rare Earth Extraction, pp 327-334 , 1982
- [34] Buschow, K.H.J. J. Less Common Metals Vol. 37, pp 91- ,
1974
- [35] Ray, A.E., Strnat, K.J., IEEE Trans.Magn. Vol Mag 5,
pp 516-518, 1972
- [36] Cech, R.E., J.Metals,Vol 26, pp 32-35, 1974.
- [37] Krishnan, T.S., Gupta, C.K., Rare Earth Extraction,
pp 389-401, 1988.
- [38] Dautzenberg, W., Metallurgie der Ferrolegierungen,
2^a Edição, Springer, Berlin pp 54, 1972.
- [39] Naastepad, P.A., Den Broeder, F.J.A., Wassink, R.J.K.,
Powder Metallurgy International, Vol.5, N^o 2, 1973.
- [40] Adler, E., Reppel, G.W., Rodewald, W., Warlimont, H.
Int.J. Powder Metallurgy, Vol.25, N^o4, pp 319-334, 1989.
- [41] Ormerod, J., Int.J.Powder Metallurgy, Vol.25, N^o 3, 1989.
- [42] Paladino, A.E., Dionne, N.J., Weihrauch, P.F., Wettstein,
E.G., Goldschmidt Informiert, N^o 35, pp 63-75, 1975
- [43] Hadfield, D., MPR, Junho, 1987.
- [44] Silberstein, J.M., MPR, Janeiro, 1986.

- [45] Benz, M.G., Martin, D.L., J.Appl.Phys., Vol.43, N^o 7, 1972 .
- [46] Gessinger, G.H., Lamotte, E., Bachmann, K., InterMag Conference, pp 557-559, 1972.
- [47] Hergert, C., Domazer, H.G., Goldschmidt Informiert, Vol35, pp 3-22, 1975.
- [48] Tatsumoto, E., Okamoto, T., Fujii, H., Inoue, C., J.Phys. Vol32, pp 550-554, 1971.
- [49] Zijlstra, H., J.Appl. Phys., Vol.41, pp 4881, 1970.
- [50] Fidler, J., Kirchmayr, H., J. Less-Common Metals, Vol.71, pp 245-257, 1980.
- [51] Martin, D.L., Smeggil, J.G., IEEE Trans. Magn. MAG-10, pp 704-707, 1974.
- [52] Adler, E., Hamann, P., Proc. 8th Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, pp 747-760, 1985.
- [53] Barlett, R.W., Jorgensen, P.J., J. Met.Trans. Vol 5 pp 355 1974
- [54] Hsi, H., Miao, Y., Horng, J., 9th Intern.Workshop on RE-Magn., pp 331-353
- [55] Schatt, W., Pulver metallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe, Cap.4, pp 79, 1970
- [56] Ervens, W., Tech.Mitt.Krupp, Vol.40, pp 99-108, 1982