



PREPARAÇÃO DE LIGAS SAMÁRIO-COBALTO POR REDUÇÃO CALCIOTÉRMICA

Hidetoshi Takiishi, Luis G. Martinez, José O.A. Paschoal  
 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
 INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
 C.P. 11049 - Pinheiros - 05422-970 - São Paulo - Brasil



cbecimat

Ligas de samário-cobalto são utilizadas na fabricação de ímãs permanentes, em escala industrial, devido as suas propriedades magnéticas, tais como, alto produto de energia, altas coercividade e temperatura de Curie. Desta forma, são especialmente indicadas para aplicações onde se tem altos campos desmagnetizantes e altas temperaturas bem como, onde é requerida alta performance do ímã associado à necessidade de miniaturização de componentes. Os dois processos utilizados para a produção das ligas Sm-Co são: fusão-indução e redução-difusão calciotérmica (R/D). Neste trabalho foi estudado o processo de preparação das ligas Sm-Co por R/D, onde algumas variáveis como excesso de óxido de samário e do agente redutor, temperatura e tempo da reação, foram avaliadas.

INTRODUÇÃO

Nos últimos 25 anos foram desenvolvidos diversos ímãs permanentes a base de terras raras, que proporcionaram um expressivo aumento no produto de energia (BH)<sub>max</sub>, como mostrado na fig. 01. O alto produto de energia destes ímãs tornou possível uma grande miniaturização de componentes, especialmente para uso em aplicações dinâmicas, onde os ímãs contribuem, em grande parte no volume e peso, como o magnetron (tubos a vácuo contendo um ânodo e um cátodo aquecido, onde um fluxo de elétrons vai do cátodo ao ânodo sendo controlado externamente por um campo magnético) e acoplamentos magnéticos. Sua alta coercividade permitiu também o desenvolvimento de novos equipamentos como vínculos magnéticos. Eles são também ideais para muitos tipos de motores elétricos, geradores e comandos, etc...

Para a fabricação dos ímãs é necessário a preparação de ligas de terras raras-metais de transição (TR-MT). Atualmente existem duas grandes famílias de ligas: uma à base TR-Co (especialmente Sm-Co) e outra do tipo TR-Fe (Nd-Fe-B) [1]

Os processos mais utilizados na produção das ligas magnéticas são:

- i) Fusão-Indução
- ii) Redução-Difusão Calciotérmica (R/D).

O processo de fusão foi o primeiro a ser desenvolvido e é muito utilizado na produção dessas ligas. Neste processo, utiliza-se os insumos na forma metálica e com alto grau de pureza, que são carregados no cadinho do forno de indução e fundidos em atmosfera controlada. O lingote do material, assim obtido, é submetido a uma etapa de britagem seguida da moagem para obtenção de partículas com o tamanho desejado [2,3].

O processo R/D, desenvolvido por R.E. Cech em 1969 [4,5], teve como finalidade a diminuição de custos na produção das ligas magnéticas de T.R.. Este processo consiste de duas etapas: a primeira, refere-se a reação de redução calciotérmica do óxido de T.R. na presença do cobalto, e a segunda trata-se da etapa de difusão do samário no cobalto e formação do composto intermetálico. A equação química representando o processo R/D, para o caso das ligas Sm-Co, é:

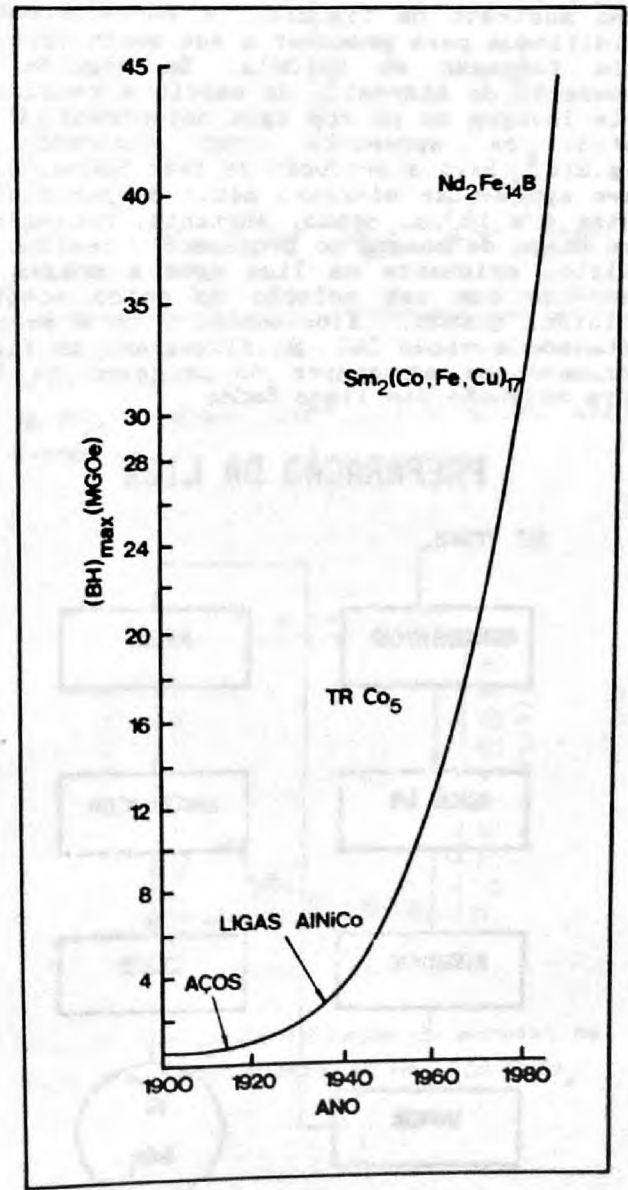
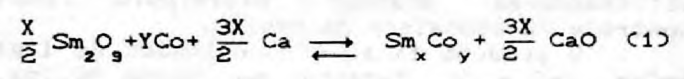


Fig. 1- Progresso do produto de energia dos materiais magnéticos.

As fases presentes nas ligas produzidas foram identificadas por difratometria de Raios-X, utilizando-se a radiação K $\alpha$ -Cr.

### RESULTADOS E DISCUSSAO.

O produto obtido pelo processo R/D apresenta, entre outras vantagens, menor tempo de moagem, visto que ocorre na forma de esponja, fig.4(a), enquanto o obtido por F-I tem sua estrutura fortemente aglomerada, da tabela I, onde observa-se a necessidade de tempos de moagem diferentes para que os produtos atinjam diâmetro médio para os (analisados pelo método médio equivalente Sizer - FSSS).

Tabela 1. Tempos de moagem necessários para obtenção de equivalentes diâmetros médios de partículas.

processo de obtenção	tempo de moagem	diâmetro médio ( $\mu$ )
R/D	3 horas	4 a 6
F-I	5 horas	4 a 6

O estudo da variação da relação mássica dos reagentes, para a obtenção da liga SmCo<sub>5</sub>(1), foram realizadas como segue:

**Excesso de óxido de samário (% em peso)**  
 Nesta etapa variou-se a concentração do Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 0 a 25% mantendo-se constantes a temperatura (1150 °C), tempo (3 horas) e concentração do cálcio (25% em excesso) da reação de R/D, com a finalidade de se obter a melhor relação entre as fases SmCo<sub>5</sub> (1:5) e Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> (2:7) e também para eliminar a fase rica em cobalto Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> (2:17), que diminui as propriedades magnéticas do ímã SmCo<sub>5</sub>. Na figura 5 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos com a variação do Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e na figura 6 tem-se o efeito desta variação na relação entre as fases (1:5) e (2:7), e (1:5) e (2:17), obtida através da análise dos picos mais intensos das mesmas. Observa-se que o excesso de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação favorece a formação da fase (2:7), rica em samário, o que será interessante para as etapas posteriores de fabricação do ímã, onde inevitavelmente ocorre oxidação da liga. Além disso, outro efeito benéfico é a redução da fase rica em cobalto, (2:17).

**Excesso de cálcio metálico**  
 A partir dos resultados obtidos na etapa anterior fixou-se o excesso de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 20% em peso em relação a (1), variando-se a concentração de cálcio em excesso de 0 a 50%. Pelas figuras 7 e 8 observa-se que a variação deste excesso não afeta a relação entre as fases (1:5) e (2:7), que permanece aproximadamente constante, ao passo que a relação entre as fases (1:5) e (2:17) experimenta um aumento com o excesso variando em até 25%, mantendo-se então constante para teores maiores deste excesso.

A partir dos resultados obtidos até então estudou-se o efeito da temperatura e tempo de reação na relação entre as fases, fixando-se o excesso de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 20% e de Ca em 25%.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar algumas variáveis de processo, como temperatura e tempo de reação, excesso de óxido de samário e do agente redutor, que podem influenciar as etapas da redução-difusão calcotérmica para síntese da liga magnética SmCo<sub>5</sub>.

### MATERIAIS E METODOS

As matérias primas utilizadas neste trabalho como, óxido de samário e cobalto e cálcio metálicos foram fornecidos, com alta pureza, pela firma Alfa Products (Morton Thiokol Inc.).

#### Processo de Redução-Difusão

Para a preparação das ligas, as matérias primas (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca e Co) foram pesadas e misturadas até obtenção de uma carga homogênea, e carregadas no cadinho, fig.2(a). Os reagentes foram aquecidos em um forno apropriado até a temperatura desejada, utilizando-se argônio ultra-puro para controle da atmosfera da reação.

O produto final é constituído da liga SmCo<sub>5</sub>, CaO e Co, formando uma massa sólida, como mostrado na fig.2(b). A massa é então umidificada para promover a sua desintegração pela formação do Ca(OH)<sub>2</sub>. Em seguida, a separação do hidróxido de cálcio é realizada pela lavagem do pó com água deionizada. O pó obtido se apresenta como mostrado na fig.2(c). Para a produção de ímãs SmCo<sub>5</sub>, o pó deve apresentar diâmetro médio de partículas entre 4 a 10  $\mu$ m, sendo, portanto, necessária uma etapa de moagem no processo. O resíduo de cálcio, existente na liga após a moagem, é removido com uma solução de ácido acético diluído, quando, finalmente, o pó é seco e embalado a vácuo [6]. No fluxograma da fig.3 apresenta-se as etapas do processo de R/D para obtenção das ligas SmCo<sub>5</sub>.

### PREPARAÇÃO DA LIGA

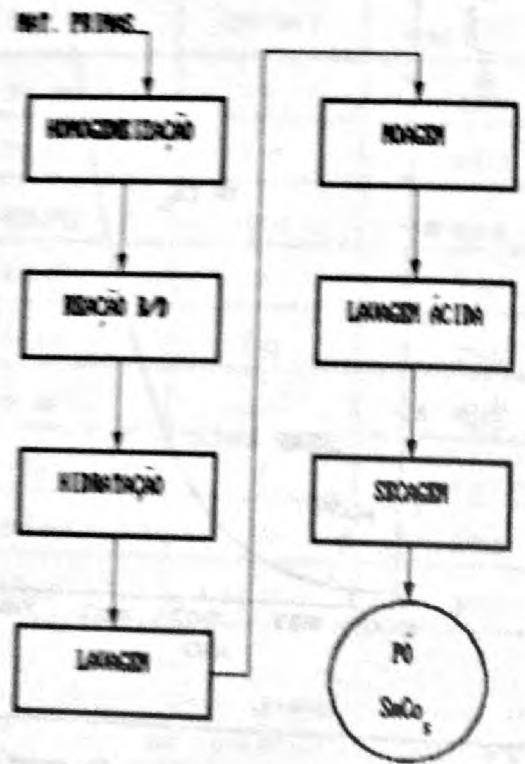
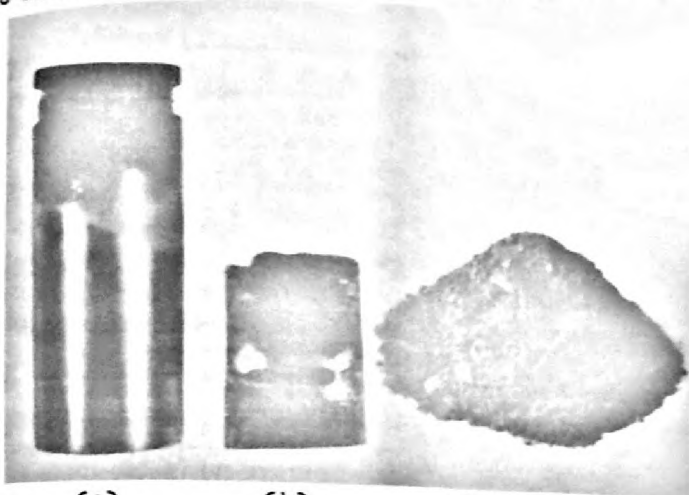


Fig.3. Fluxograma do processo R/D, para obtenção da liga SmCo<sub>5</sub>.

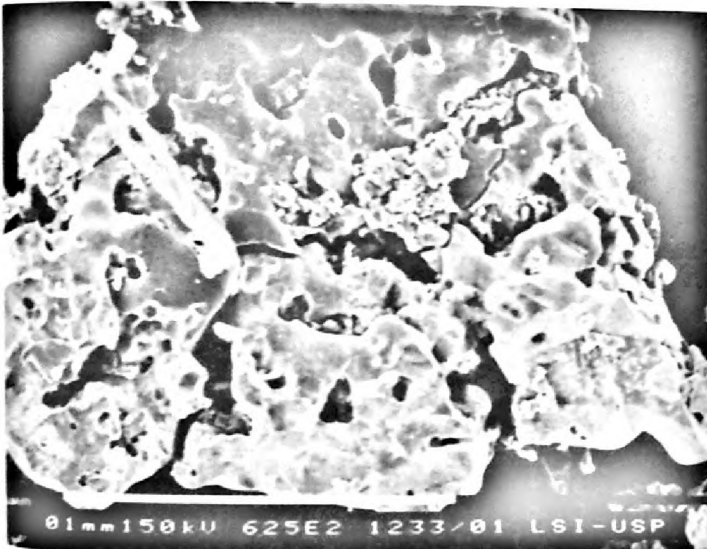
Temperatura e Tempo de Reação

Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 1000, 1100 e 1150 °C, com tempo de reação variando de 2 a 7 horas.

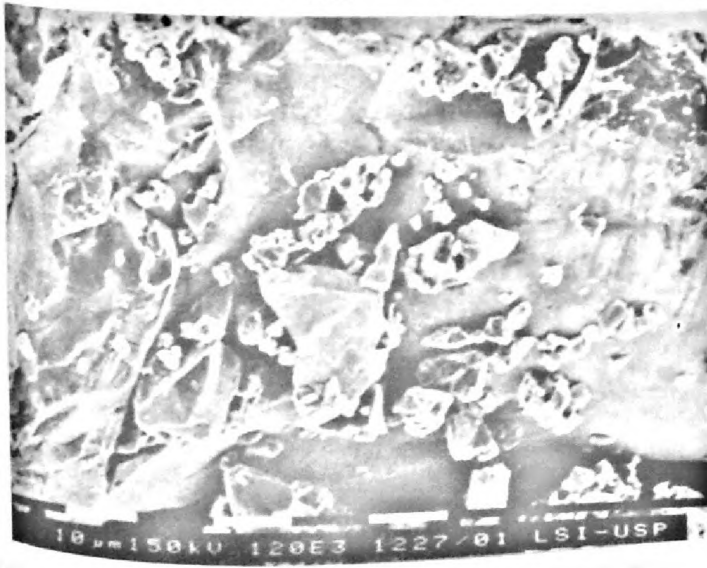
Nas figuras 9 e 10 pode-se observar o efeito destes parâmetros na relação entre as fases. Observa-se que a temperatura de 1150 °C foi a de maior eficiência na redução da fase (2:17), com tempos de reação maiores que 3 horas.



(a) (b) (c)  
Fig. 2- Etapas da obtenção da liga SmCo<sub>5</sub>:  
a) cadinho de reação; b) produto após R/D;  
c) pó obtido após lavagem.



(a)



(b)

Fig. 4- Ligas de SmCo<sub>5</sub> obtidas por:  
a) R/D; b) F-I

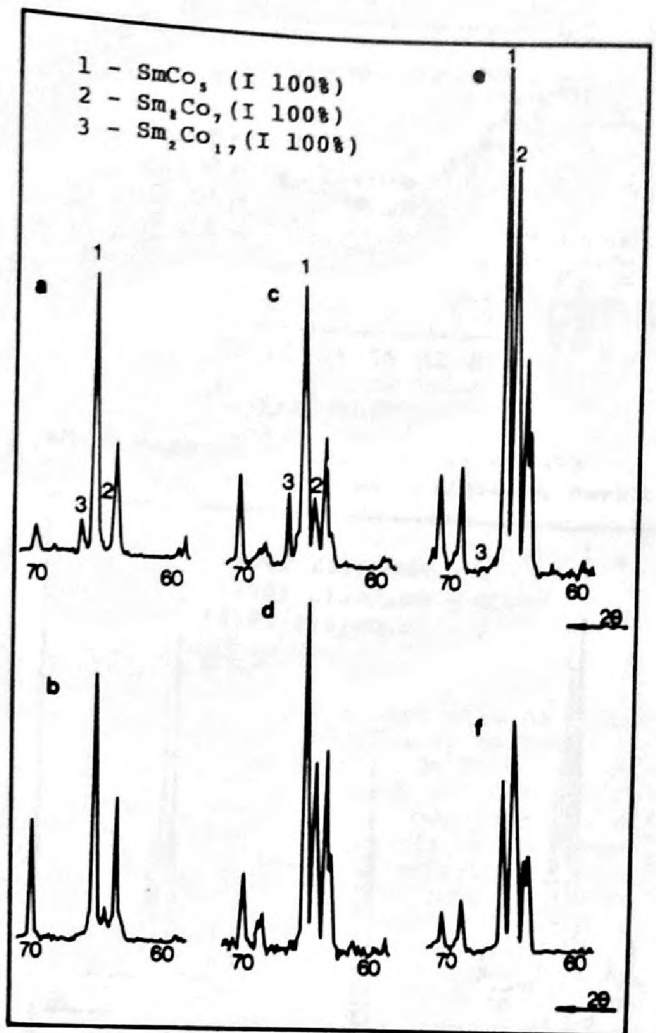


Fig. 5- Difratoformas de R-X mostrando as fases presentes na liga SmCo<sub>5</sub>, com o excesso de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) 0%; b) 5%; c) 10%; d) 15%; e) 20%; f) 25%.

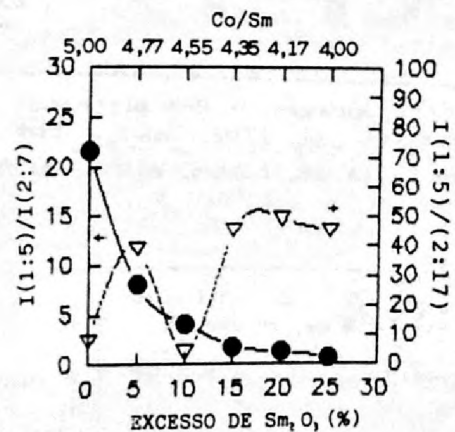


Fig. 6- Efeito da variação do excesso de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas fases presentes na liga SmCo<sub>5</sub>.

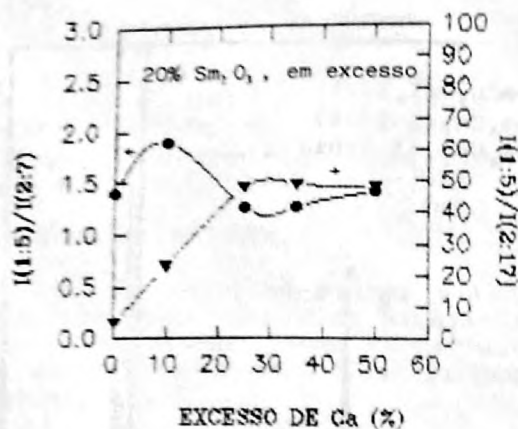


Fig. 7- Efeito da variação do excesso de Ca nas fases presentes na liga  $\text{SmCo}_5$ .

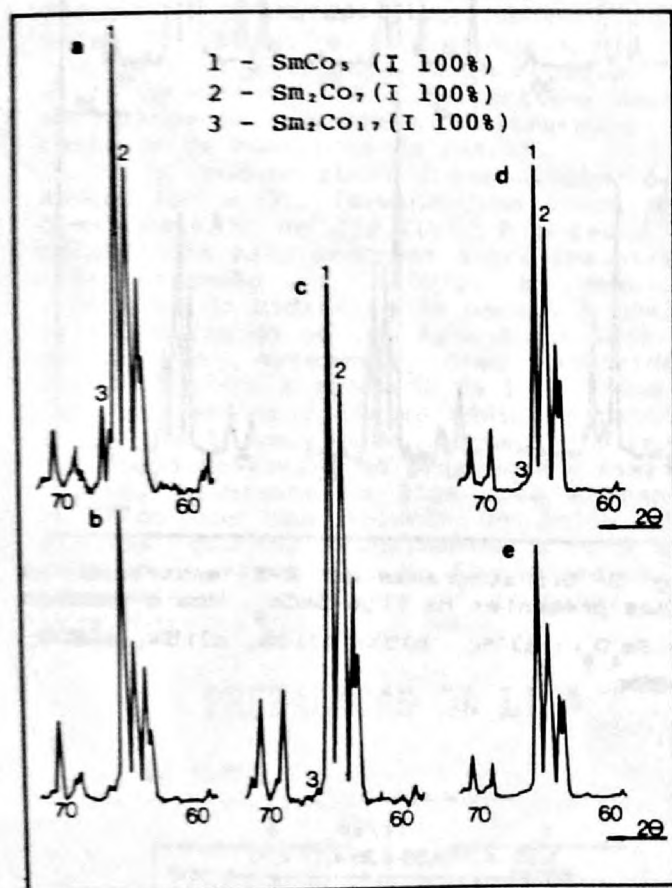


Fig. 8- Difratoformas de R-X mostrando as fases presentes na liga  $\text{SmCo}_5$ , com o excesso de Ca: a) 0%; b) 10%; c) 25%; d) 35%; e) 50%.

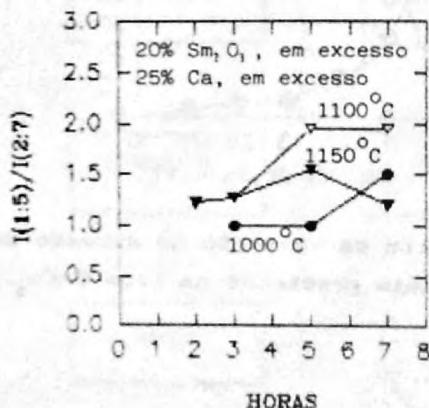


Fig. 9- Efeito da temperatura e tempo de reação na relação entre as fases (1:5) e (2:7).

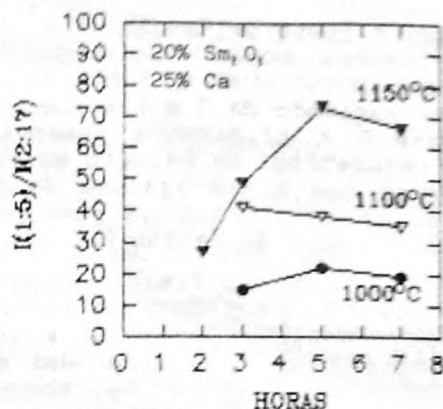


Fig. 10- Efeito da temperatura e tempo de reação na relação entre as fases (1:5) e (2:17).

#### CONCLUSOES

O processo de redução-difusão calciotérmica mostra-se bastante adequado para a obtenção da liga  $\text{SmCo}_5$ . O produto obtido é facilmente desagregado na etapa de moagem.

As melhores condições para o processo de R/D foram:

- excesso de 20% em peso de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ;
- excesso de 25% em peso do agente redutor (Ca);
- temperatura de 1150 °C, com tempo de reação de 5 horas.

#### REFERENCIAS

- [1] Strnat, K.J., "Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets", *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 100 (1991) pp.38-56
- [2] Herget, C. and Domazer, H.G., "Methods for the Production of Rare Earth-3d Metal Alloys with Particular Emphasis on the Cobalt Alloys", *Goldschmidt Informiet*, 35 (Dec.75), pp.3-33
- [3] Krishnan, T.S., "Direct Preparation of Rare Earth-Cobalt Alloy Powders - A Perspective", *Proc. Symposium on Sintering and Sintered Products*, Bombay, October, 1979.1980, pp.327-34
- [4] Cech, R.E., "Rare Earth Intermetallic Compounds by a Calcium Hydride Reduction-Diffusion Process", *U.S. Patent 3.748.193*, July 24, 1973
- [5] Cech, R.E., "Cobalt-Rare Earth Intermetallic Compounds Produced by Calcium Hydride Reduction of Oxides", *J. Metals*, 26, February (1974), pp.32-35
- [6] Jones, F.G., Thoe, J.H., Lehman, H.E. and Downs, R.B., "Production of RCo and  $\text{R}_2\text{Co}_7$  Powders by the R/D Process", *Proc. Rare Earth Research Conference, Vail*, vol. II (1976), pp.1054-62

#### SUMMARY

Permanent magnets of Co-Sm alloys are produced in industrial scale due to its excellent magnetic properties. These magnets have a high energy product, high coercivity and high Curie temperature. They are specially indicated for applications where high demagnetisation field, high temperatures, high performance and component miniaturization are of paramount importance. The two most common process for these alloys production are: induction melting and reduction-diffusion calciothermic (R/D). In this work the preparation of Co-Sm alloys by the R/D process was investigated. Some process variables such as the excess of samarium oxide and of the reducing agent temperature and reaction time were evaluated.