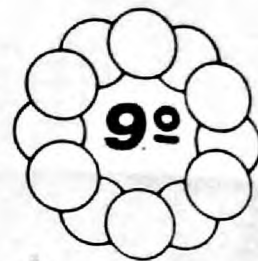




SÍNTESE DO PÓ DE Nd₁₅Fe₇₇B₈ POR
REDUÇÃO-DIFUSÃO CALCOTÉRMICA



cbecimat



Eneida da Graça Guilherme
José Octavio Armani Paschoal

Foram estudadas algumas variáveis de processo de redução-difusão calcotérmica empregado na síntese do pó da liga magnética Nd₁₅Fe₇₇B₈, matéria prima para a obtenção de ímãs permanentes com alto produto de energia. Partindo-se da mistura de pós de óxido de neodímio, de ferro e da liga Fe-B (pureza 99,9%) e do agente redutor (cálcio metálico), verificou-se a influência da temperatura, do tempo e da quantidade de cálcio metálico nas características físicas e químicas do pó final. Os melhores resultados foram obtidos a 1100°C por 5 horas de R/D com 80% em excesso de cálcio da quantidade requerida estequiometricamente.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais utilizados como ímãs permanentes remota do final do século passado, começando com os aços e passando pelas ferrites e pelas ligas de alumínio, níquel e cobalto (Al-Ni-Co). No início da década de setenta estabeleceu-se um processamento de ímãs permanentes baseados nos elementos da família das terras raras (R) com os metais de transição (T), particularmente, as ligas à base de samário-cobalto.

No entanto, para aplicações em grande escala tornou-se necessário o desenvolvimento de um material alternativo, uma vez que o samário era uma terra rara pouco abundante e o cobalto um material estratégico de alto custo e baixa disponibilidade.

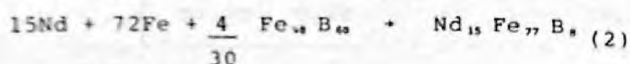
Em 1983, Sagawa et al[1] e Croat et al[2] anunciaram, quase simultaneamente, a descoberta de um novo material para a confecção de ímãs permanentes baseados nos elementos neodímio, ferro e boro. Esses ímãs apresentam melhores propriedades magnéticas e um grande potencial comercial, uma vez que esses elementos eram mais abundantes e baratos, quando comparados aos elementos samário e cobalto.

A grande limitação dos ímãs tipo Nd-Fe-B está na baixa temperatura de Curie (320°C), restringindo o uso deste material em aplicações que não envolvam aquecimento.

PREPARAÇÃO DA LIGA Nd₁₅Fe₇₇B₈

A liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ pode ser obtida por dois processos: (a) fusão dos elementos e (b) redução-difusão calcotérmica [3]. No presente trabalho optou-se pela segunda rota devido à disponibilidade de óxidos de terras raras.

As reações que descrevem a etapa de redução e difusão podem ser representadas pelas seguintes equações:



Uma vez que o valor da energia livre de formação (ΔG^0_f) do óxido de cálcio é menor que do óxido de neodímio, o primeiro, na forma metálica, pode ser usado como redutor do segundo. Por outro lado, como a diferença entre os valores de energia livre de formação dos óxidos de cálcio e neodímio é muito pequena, não há evolução de calor suficiente para fusão da liga Nd-Fe-B durante o processo de R/D. Como resultado, a liga permanece na forma particulada, favorecendo a etapa de moagem.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram os pós de óxido de neodímio, ferro metálico e da liga Fe-B, todos de alto grau de pureza (99,9%) e fornecidos pela firma Alfa Products. O cálcio metálico, na forma de grânulos, também foi fornecido pela firma Alfa Products.

A concentração em peso de cada reagente, calculada previamente segundo as equações (1) e (2), foi 32% de Nd₂O₃, 6,8% de Fe-B, 49% de Fe e 12% de Ca. A concentração do cálcio também foi variada de 40% a 100% em excesso com relação a massa requerida estequiometricamente, de acordo com a equação (1).

Após a pesagem dos reagentes, estes foram homogenizados, sendo em seguida introduzidos em um cadinho de aço inoxidável. Inseriu-se o cadinho e a retorta de aço inoxidável em um forno resistivo horizontal. Com este sistema foi possível trabalhar em temperaturas de até 1200°C em vácuo ou atmosfera de gás inerte.

O produto da reação (metal+escória), foi imerso em água bidestilada por 12 horas em atmosfera controlada objetivando-se a sua desintegração. Removeu-se o óxido de cálcio com sucessivas lavagens em uma solução de água deionizada e álcool etílico de grau P.A. na proporção 1:1, até que o pH da solução ficasse neutro.

Uma lixívia ácida foi feita imediatamente após a lavagem, visando a remoção de possíveis óxidos formados na superfície das partículas constituintes do pó. A liga obtida foi caracterizada quanto à concentração de impurezas (espectrografia de emissão óptica), fases presentes (difração de raios X e espectroscopia Mössbauer), morfologia (microscopia ótica e eletrônica), granulometria (Fisher Sub

Sieve) e área de superfície específica (BET).

Tabela I. Análise quantitativa por espectroscopia Mössbauer dos pós obtidos por R/D a diferentes temperaturas

FASES PRESENTES	AMOSTRAS			
	900°C-5h (%)	1000°C-5h (%)	1100°C-5h (%)	PADRÃO (%)
δ	41,9	47,6	93,2	93,8
n	8,7	11,2	6,8	6,2
Fe _a	49,3	41,2	0,0	0,0

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Influência da temperatura de R/D. Na figura 1 pode-se observar os difratogramas de raios X referentes aos pós de Nd, Fe, B, obtidos a 900, 1000 e 1100°C por 5 horas. A figura 1a mostra que o pico correspondente ao Fe_a é muito intenso, além de registrar a presença de Nd₂O₃, de Ca(OH)₂ e da fase magnética δ. Isto indica que a reação de redução já se inicia em temperaturas próximas a 900°C. Porém, a reação de difusão não se completa em tempo de 5 horas. Na figura 1b referente ao ensaio realizado a 1000°C pode-se notar a diminuição dos picos de Fe_a, de Nd₂O₃ e de Ca(OH)₂, e, conseqüentemente, a formação de picos mais intensos e melhor definidos da fase δ. Na figura 1c, a maioria dos picos detectados pertencem a fase δ.

Na tabela I encontram-se os resultados obtidos a partir dos pós preparados a 900, 1000, e 1100°C por 5 horas, além do pó obtido da amostra padrão pela técnica de espectroscopia Mössbauer com fonte de Co⁵⁷. Pode-se observar nesta tabela, que o melhor resultado obtido, comparado ao padrão, refere-se ao tratamento realizado a 1100°C por 5 horas.

Influência do tempo de R/D. Nas figuras 2b e 2c pode-se observar os difratogramas de raios X dos pós de Nd, Fe, B, obtidos a 1100°C por 2,5; 3,5 e 5 horas respectivamente. É facilmente observado que em tempos menores que 5 horas, a reação de R/D não se completa, mesmo em uma temperatura adequada, e como resultado observa-se a presença de grandes quantidades dos insumos não reduzidos. Na figura 2c, isto não é observado e a maioria dos picos difratados pertencem a fase δ.

Na tabela II encontram-se os resultados obtidos pela técnica Mössbauer a partir dos pós obtidos a 1100°C por 2,5; 3,5; 4 e 5 horas e do padrão. O melhor resultado refere-se a amostra preparada a 1100°C por 5 horas, que apresenta um percentual de fases bem próximo do padrão.

Influência da concentração de cálcio. Na tabela III encontram-se os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, para diferentes concentrações de cálcio em excesso.

Tabela II. Análise quantitativa por espectroscopia Mössbauer dos pós obtidos por R/D a diferentes tempos

FASES PRESENTES	AMOSTRAS				
	1100°C-2,5h (%)	1100°C-3,5h (%)	1100°C-4h (%)	1100°C-5h (%)	PADRÃO (%)
δ	19,5	56,1	92,4	93,2	93,8
n	13,2	11,1	7,6	6,8	6,2
Fe _a	63,4	32,8	0,0	0,0	0,0

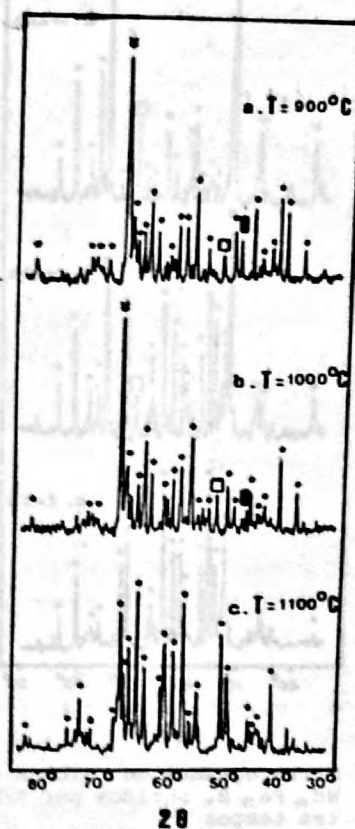


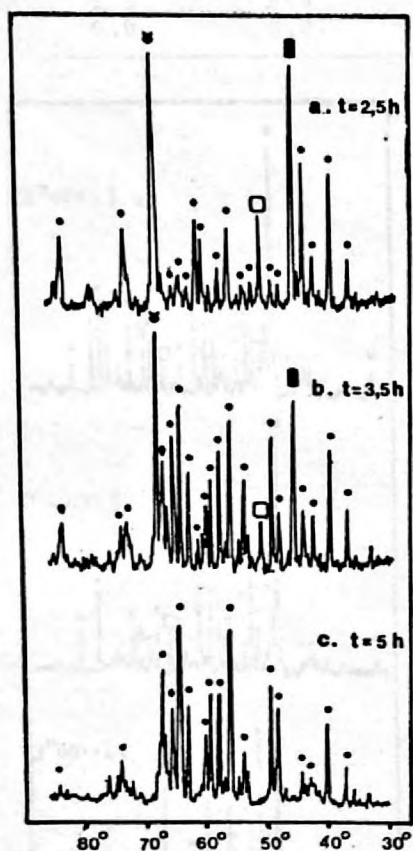
Figura 1. Difratogramas de raios X de pós de Nd, Fe, B, obtidos por R/D a diferentes temperaturas

legenda

Fe - ■
 Nd₂O₃ - ■
 Ca(OH)₂ - □
 Nd, Fe, B - ●

Tabela III. Análise quantitativa por espectroscopia Mössbauer para diferentes concentrações de cálcio metálico

FASES PRESENTES	AMOSTRAS			
	1,4 x Ca (%)	1,6 x Ca (%)	1,8 x Ca (%)	2,0 x Ca (%)
ϕ	15,4	47,5	93,2	92,3
η	14,5	12,5	6,8	7,7
Fe α	70,1	40,0	0,0	0,0



28

Figura 2. Difratoogramas de raios X de pós de Nd₁₅Fe₇₇B₈, obtidos por R/D a diferentes tempos

legenda

Fe - ▽
 Nd₂O₃ - ■
 Ca(OH)₂ - □
 Nd₂Fe₁₄B - ●

Os resultados das análises revelaram que uma quantidade mínima necessária de cálcio em excesso para se atingir o mesmo porcentual de fases da amostra padrão é de 80%.

Tamanho e forma das partículas. A microscopia ótica e eletrônica foram empregadas na caracterização morfológica dos pós da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈. Na micrografia da figura 3 pode-se observar que as partículas obtidas por este processo apresentam, predominantemente, formas irregulares.

O tamanho médio das partículas obtidas por R/D foram analisadas por Fisher Sub Sieve, e como resultado obteve-se o valor médio de 8μm após uma moagem de 30 minutos em moinho vibratório. A área de superfície específica determinada foi 1,0 ± 0,1 m²/g.

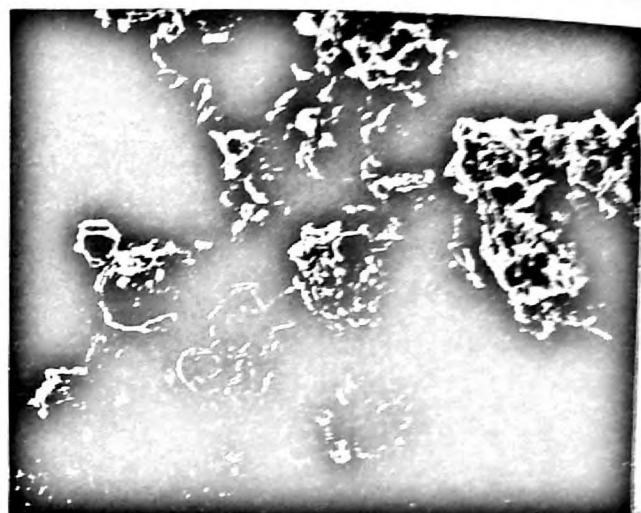


Figura 3. Pó de Nd₁₅Fe₇₇B₈ obtido por R/D a 1100°C por 5 horas (microscopia eletrônica de varredura)

CONCLUSÕES

- As ligas de Nd-Fe-B podem ser obtidas diretamente por R/D, partindo-se do Nd₂O₃, com grandes benefícios econômicos.
- O processo de R/D ocorre à baixas temperaturas e em tempos relativamente pequenos se comparados com o processo de fusão.
- A fase magnética ϕ é majoritária nos pós obtidos a 1100°C por 5 horas.
- A melhor concentração de cálcio, em excesso, foi de 80% em relação à composição estequiométrica.
- O menor teor de cálcio encontrado nas amostras após lixívia ácida foi de 2500 ppm.
- Pós com granulometria adequada são obtidos com baixos tempos de moagem.

REFERÊNCIAS

- [1] Sagawa, M.; Fujimura, S.; Togawa, M., and Matsuura, Y., "New Material for Permanent Magnets on a base of Nd and Fe", *J. Appl. Phys.*, 55, (6), (1984), pp. 2083-2087.
- [2] Croat, J.J.; Herbst, J.F.; Lee, R.W., and Pinkerton, F.E., "Properties of Nd-Fe Anisotropic Powder Prepared from Rapidly Solidified Materials", *J. Appl. Phys.*, 64, (10), (1988), pp. 5293-5295.

- [3] Herget, C., "Metallurgical ways to NdFeB Alloys. Permanent Magnets from Co-Reduced NdFeB", Anais do 8º Simposio Internacional sobre Anisotropia Magnetica e Coercividade em ligas de Terras Raras - Metais de Transicao, Dayton, Ohio, USA, (1985), pp. 407-417.

SUMMARY

The preparation of $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alloy powder for high-performance permanent magnets by reduction-diffusion process has been investigated. A mixture comprising neodymium oxide, iron and Fe-B alloy powders as well as a reduction agent (metallic calcium) has been reacted. The effect of variables such as reaction temperature and time, and Ca content on the final powder has been verified. Reduction-diffusion treatments at $1100^{\circ}C$ for 5 hours with an amount of Ca 1,8 times of the stoichiometric amount gives the best results.