

การศึกษาการผลิตโลหะผสมนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน โดยวิธี Calciothermic Reduction จากนีโอดีเมียมออกไซด์

อภิสรารุ เจริญศรี

โครงการวิจัยเคมี และวัสดุศาสตร์ สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ

โทร. 02-5795230 ต่อ 421 e-mail : apisara@oaep.go.th

บทคัดย่อ

ปัจจุบันวัสดุแม่เหล็กถาวรชนิดโลหะผสมนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน มีค่าพลังงาน (BH_{max}) สูงที่สุด และมีการนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ที่ต้องการขนาดเล็กและน้ำหนักเบา งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมโลหะผสมนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน โดยวิธี Calciothermic Reduction วัสดุที่ใช้ในกระบวนการนี้คือ นีโอดีเมียมออกไซด์, เหล็ก และเหล็ก-โบรอน โดยนำมาผสมและอัดรวมกับแคลเซียม แล้วนำไปเผาภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ที่อุณหภูมิ 900°C – 1200°C ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า ความดันในการอัดเม็ด อุณหภูมิและช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญของกระบวนการ และในเงื่อนไขที่เหมาะสมสามารถเตรียมโลหะผสมที่มีโครงสร้างเฟสแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนได้ตามต้องการ ถึงแม้จะพบว่ามีปริมาณสิ่งเจือปนของออกซิเจนและแคลเซียมค่อนข้างสูงกว่าตามวิธีการผลิตมาตรฐานทั่วไปซึ่งใช้โลหะนีโอดีเมียมมาหลอมโดยตรง

Studies on the Production of NdFeB Alloy by Calciothermic Reduction of Neodymium Oxide

Apisara Charoensri

Chemistry and Material Science Research Program, Office of Atoms for Peace

Tel. 02-5795230 Ext.421 e-mail : apisara@oaep.go.th

Abstract

Neodymium-Iron-Boron (NdFeB) is a class of permanent magnets having the highest energy product (BH_{max}). It has been used in various electronic devices of small size and light weight. This research is to study the preparation of Neodymium-Iron-Boron alloy by calciothermic reduction of neodymium oxide mixed with iron and iron-boron. The reduction process essentially involves the compaction of the charge mixture with calcium metal and then heating at 900 - 1200°C in argon atmosphere. The results show that charge blend compaction, temperature and time of reaction are important parameters of the process. It is found that at proper conditions, magnetic phase structure of Neodymium-Iron-Boron alloy can be prepared satisfactory although the alloy produced from the reduction contains higher impurities of oxygen and calcium than the alloy produced from the conventional method using Nd metal.

คำนำ

ปัจจุบันวัสดุแม่เหล็กที่นิยมมีด้วยกันหลายชนิดได้แก่ วัสดุแม่เหล็กกลุ่ม AlNiCo, Hard Ferrite, SmCo และ NdFeB ซึ่งวัสดุแม่เหล็กแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางแม่เหล็กและความเหมาะสมในการใช้งานต่างกัน โดยเฉพาะแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน (NdFeB) เป็นวัสดุแม่เหล็กที่ค่อนข้างใหม่และมีค่าพลังงาน (BH_{max}) สูงที่สุด โดยมีกำลังแรงกว่าแม่เหล็กทั่วไป 5 - 10 เท่า ซึ่งแม่เหล็กที่มีกำลังสูงขึ้นมากนี้ ทำให้อุปกรณ์ที่ต้องใช้แม่เหล็กมีขนาดเล็กลงได้มาก จึงมีประโยชน์ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องการขนาดเล็กและน้ำหนักเบา ส่วนใหญ่การนำไปใช้งานจะอยู่ในรูปของมอเตอร์และเครื่องกำเนิดไฟฟ้า เช่น มอเตอร์ที่ใช้กับรถยนต์ทั้งในการขับเคลื่อนที่ปิดน้ำฝนและเปิดปิดกระจกรถยนต์ หรือแม่เหล็กที่ใช้กับอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กประเภทนาฬิกาข้อมือ ลำโพง หูฟัง หัวเทป เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์เกี่ยวกับคอมพิวเตอร์ และอุปกรณ์ทางการแพทย์ เช่น อุปกรณ์วินิจฉัยโรค Magnetic Resonance Imaging (MRI) ซึ่งการเปลี่ยนจาก Superconducting magnet มาใช้แม่เหล็ก NdFeB ระบบจะไม่ซับซ้อนและช่วยประหยัดค่ากระแสไฟฟ้า^(1,2)

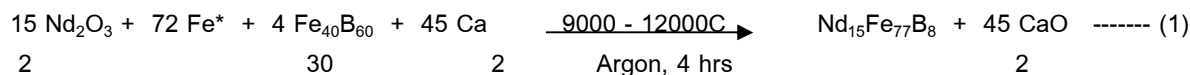
แม้ว่าแม่เหล็กถาวรนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน จะมีคุณสมบัติทางแม่เหล็กที่ดี ประกอบกับการใช้งานของวัสดุแม่เหล็กชนิดนี้ มีการขยายตัวอย่างรวดเร็วในช่วงเวลาหลายปีที่ผ่านมา และเป็นที่ยอมรับได้ว่าจะมีการขยายตัวอย่างต่อเนื่องในอนาคต เมื่อพิจารณาการเติบโตของอุตสาหกรรมเครื่องใช้ไฟฟ้า อิเล็กทรอนิกส์ คอมพิวเตอร์ และทางการแพทย์ ซึ่งแนวโน้มของอุตสาหกรรมดังกล่าวจะมุ่งไปสู่การพัฒนาอุปกรณ์ให้มีขนาดเล็กและมีประสิทธิภาพสูง อย่างไรก็ตามการผลิตแม่เหล็กกลุ่มนี้มีหลายวิธี และในแต่ละวิธีมีข้อดี-ข้อเสียที่แตกต่างกัน นอกจากนี้วัสดุแม่เหล็กถาวรดังกล่าวยังมีราคาค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับ Hard Ferrite ทำให้การนำมาใช้ยังไม่กว้างขวางเท่าที่ควร การผลิตวัสดุแม่เหล็กถาวร NdFeB ด้วยวิธี Calciothermic Reduction Process โดยใช้นีโอดีเมียมออกไซด์เป็นวัตถุดิบซึ่งมีราคาถูกกว่าโลหะนีโอดีเมียม จึงเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถช่วยลดต้นทุน

การวิจัยครั้งนี้จะเป็นการศึกษาอิทธิพลของกรรมวิธีการผลิต และสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยมีเป้าหมายที่จะใช้ นีโออดีเมียมออกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแม่เหล็กดังกล่าว

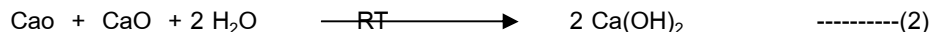
วิธีทดลอง

การเตรียมตัวอย่าง

การศึกษาวิจัยครั้งนี้ใช้เทคนิค Calciothermic Reduction กระบวนการนี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการทำปฏิกิริยา reduction และขั้นตอนการล้าง (leaching step) ดังสมการ (1) และ (2)(3) ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองพิจารณาจากกราฟของปฏิกิริยารีดักชันระหว่าง Nd₂O₃ กับ Ca ซึ่งแสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่าง Standard free energy (ΔG°) และอุณหภูมิของปฏิกิริยารีดักชัน ดังใน Fig. 1(4)



* iron metal powder ° commercial, powdered ferroboron



° excess calcium metal from reduction

การผลิตตัวอย่างเริ่มจากการผสม นีโออดีเมียมออกไซด์ เหล็ก และเหล็ก-โบรอน เข้าด้วยกัน แล้วนำไปให้ความร้อนเพื่อไล่ความชื้น ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นผสมแคลเซียม (ปริมาณมากเกินพอ) ลงในส่วนผสมข้างต้น นำส่วนผสมทั้งหมดไปอัดเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก แรงที่ใช้อัดจะอยู่ในช่วง 3 - 5 ตัน/ตารางนิ้ว แล้วนำไปใส่ในภาชนะปิด ทำการไล่อากาศออกด้วยก๊าซไนโตรเจนและอาร์กอน ตามลำดับ จากนั้นนำตัวอย่างนี้ไปเข้าเตาเผา

อุณหภูมิสูง การเกิดปฏิกิริยารีดักชันจะทดลองทำที่ช่วงอุณหภูมิ 900 - 1200 °C ในช่วงเวลา 2 - 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนบริสุทธิ์ 99.99% หลังจากนั้นนำออกมาทิ้งให้เย็นภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอน แล้วนำไปบดใน ball mill โดยใช้เฮกเซน (hexane) เป็นตัวป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน จากนั้นจึงไล่เฮกเซนออกโดยการระเหย และทำการบดอีกครั้งโดยใช้ น้ำ และสารละลายกรดอะซิติก เพื่อแยกของแข็งที่ไม่เกิดปฏิกิริยา แคลเซียมที่มากเกินไป และแคลเซียมออกไซด์ออกโดยการควบคุม pH น้ำของแข็งส่วนที่กรองได้มาล้างด้วยน้ำปลอดก๊าซออกซิเจน (deoxygenated water) แล้วทำให้แห้ง และเก็บไว้ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอน ส่วนของเหลวที่ผ่านการกรอง นำมาเติมปูนขาวเพื่อทำให้เป็นกลาง และทำการตกตะกอนสารละลายนีโอดีเมียม และเหล็กที่อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ ซึ่งตะกอนของโลหะผสมที่ได้นี้สามารถนำกลับไปผสมใหม่ได้

นำผลิตภัณฑ์ของโลหะผสมที่ได้หลังจากแห้งแล้วมาทำการบด เพื่อนำไปวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบด้วยเครื่อง X-ray diffraction โดยเปรียบเทียบผลที่ได้กับแฟ้มข้อมูลอ้างอิงเพื่อตรวจสอบสเปกตรัมของโครงสร้างที่ได้

ในการทดลองนี้วัสดุที่ใช้คือ สารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์, เหล็ก, เหล็ก-โบรอน และแคลเซียม โดยนำมาผสมกัน และทำปฏิกิริยา Calciothermic Reduction ซึ่งสัดส่วนปริมาณของนีโอดีเมียม 15 % อะตอม, เหล็ก 77 % อะตอม และโบรอน 8 % อะตอม ดังแสดงใน Table 1 ได้จากการพิจารณาแผนภาพสมดุลระบบ 3 ธาตุ ของนีโอดีเมียม (Nd) เหล็ก (Fe) และโบรอน (B) พบว่า ณ สัดส่วนนี้เป็นจุดหนึ่งที่จะเกิดเฟสของสารแม่เหล็ก(Nd₂Fe₁₄B)ได้ ดังแสดงใน Fig. 2(5)

Table 1 Chemical Composition

Sample	Nd (%wt)	Fe (%wt)	B (%wt)	Ca
Nd _{0.15} Fe _{0.77} B _{0.08}	33.031	65.649	1.320	excess (0 - 60 %)

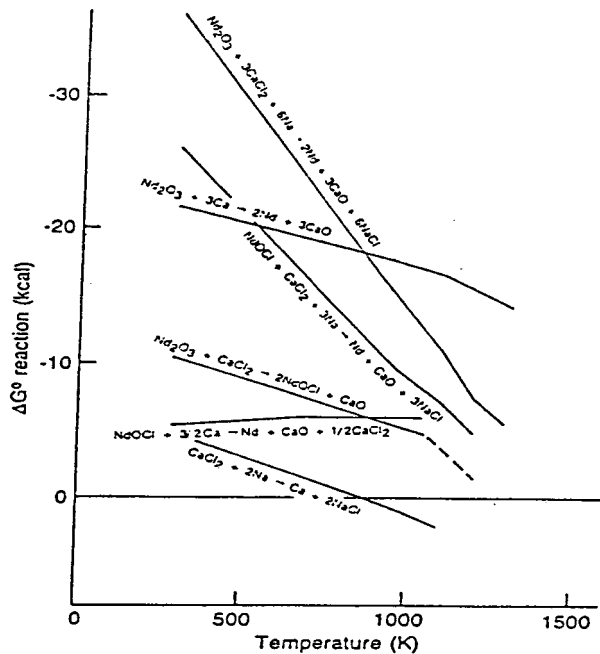


Fig. 1 Standard free energy changes, ΔG° , of the reaction as a function of temperature

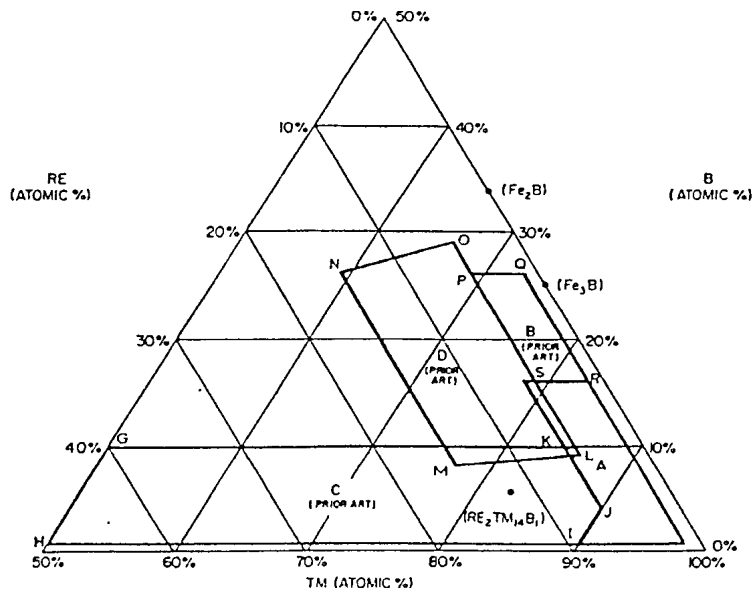


Fig. 2 Nd - Fe - B ternary phase diagram

การศึกษาโครงสร้าง

โครงสร้างผลึกศึกษาด้วยอุปกรณ์เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer) ของบริษัท Phillips รุ่น X'Pert ใช้รังสีเอกซ์ชนิด Cu K α ขนาดความยาวคลื่น 1.54060 อังสตรอม ความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 30 มิลลิแอมแปร์ การเตรียมตัวอย่าง ทำโดยนำผลิตภัณฑ์ของโลหะผสมมาบดให้เป็นผงละเอียดแล้วไปใส่ในแผ่นเตรียมตัวอย่าง จากนั้นฉายรังสีเอกซ์เพื่อถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สเปกตรัมที่ปรากฏพีก (peak) และมุมการเลี้ยวเบน (2θ) พร้อมทั้งระยะห่างระหว่างระนาบ เมื่อนำค่ามุมการเลี้ยวเบน (2θ) และระยะห่างระหว่างระนาบไปเทียบกับค่ามาตรฐาน ก็จะสามารถบอกชนิดของโครงสร้างและสูตรของสารประกอบที่เกิดขึ้นได้

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

การหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยารีดักชันของ Nd $_2$ O $_3$ ด้วยแคลเซียม เพื่อให้เกิดสารประกอบของโลหะผสมที่ประกอบด้วยโครงสร้างของ Nd $_2$ Fe $_{14}$ B นั้น จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างเช่น ความดันในการอัดเม็ด ปริมาณของแคลเซียมที่ใช้สภาวะของอุณหภูมิและช่วงระยะเวลา รวมทั้งสภาวะในขั้นตอนของการชะล้างแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมส่วนที่มากเกินไป ในการทดลองจะทำการเปรียบเทียบผลระหว่างการอัดเม็ดและการไม่อัดเม็ด พบว่าการไม่อัดเม็ดจะทำให้การเกิดปฏิกิริยารีดักชันไม่สมบูรณ์ คือ เมื่อทำการชะล้างส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยา, แคลเซียมและแคลเซียมออกไซด์ จะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิต (Alloy Yield) ต่ำ ส่วนการอัดเม็ดที่ใช้ความดันต่างกัน คือ 3 และ 5 ตัน/ตารางนิ้ว พบว่าที่ความดันสูงกว่าจะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงเช่นกัน แต่ถ้าแรงอัดสูงเกินไปจะทำให้ชิ้นงานแตกหักง่าย ดังแสดงใน Table 2

Table 2 Influence of Compaction on the Alloy Yield

Charge blend compacted (tons/inch ²)	Alloy Yield (%)
Uncompacted	< 50
3	80
5	90
10 and 15	Reduced mass became too hard to permit easy disintegration

การเพิ่มปริมาณของแคลเซียมที่มากเกินไปในเปอร์เซ็นต์ที่เหมาะสม จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันสมบูรณ์ขึ้น ดังใน Fig. 3 แสดงอิทธิพลของปริมาณแคลเซียมที่มากเกินไปกับปริมาณของผลผลิต ซึ่งเปอร์เซ็นต์ที่มากเกินไปของแคลเซียมมากขึ้น จะทำให้เปอร์เซ็นต์ของผลผลิตเพิ่มขึ้นด้วย และให้ค่าสูงสุดที่ 40 % ของแคลเซียมที่เกินไป ถ้าปริมาณที่มากเกินไปของแคลเซียมสูงเกิน 40 % จะทำให้เปอร์เซ็นต์ของผลผลิตลดลง ตามลำดับ

ผลการศึกษาสภาวะอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยารีดักชัน ปรากฏว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 1100 °C ช่วงระยะเวลา 4 ชั่วโมง จะให้ผลผลิตสูงสุด 90 % และที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1100 °C และช่วงระยะเวลาสั้น จะทำให้การเกิดปฏิกิริยารีดักชันไม่สมบูรณ์ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1100 °C และช่วงระยะเวลายาว จะทำให้แคลเซียมสลายตัวก่อนที่จะทำปฏิกิริยารีดักชันได้สมบูรณ์ ทำให้ชิ้นงานตัวอย่างมีลักษณะเป็นก้อนแข็ง พร้อมทั้งจะทำการชำระล้างแคลเซียม(ที่เกินไป) และแคลเซียมออกไซด์ออกได้ยาก ดังแสดงใน Table 3

กระบวนการชำระล้างแคลเซียม(ที่เกินไป) และแคลเซียมออกไซด์ เริ่มจากทำการชำระล้างด้วยน้ำ และกรดน้ำส้ม ตามลำดับ พบว่าในการชำระล้างยังไม่สามารถแยกแคลเซียม และแคลเซียมออกไซด์ออกได้สมบูรณ์ คือเมื่อนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง X-ray diffraction จะปรากฏสเปกตรัมของโครงสร้าง Nd₂Fe₁₄B แคลเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมออกไซด์รวมอยู่ด้วย ดังใน Fig. 4 แสดงสเปกตรัมโครงสร้างของสารตัวอย่างหลังจากผ่านกระบวนการชำระล้างเรียบร้อยแล้วโดยเครื่อง X-ray diffraction และใน Table 4 แสดงค่าระยะห่างระหว่างระนาบจากดิฟแฟรคโตแกรม (diffractogram)ของโลหะผสมของสารตัวอย่าง

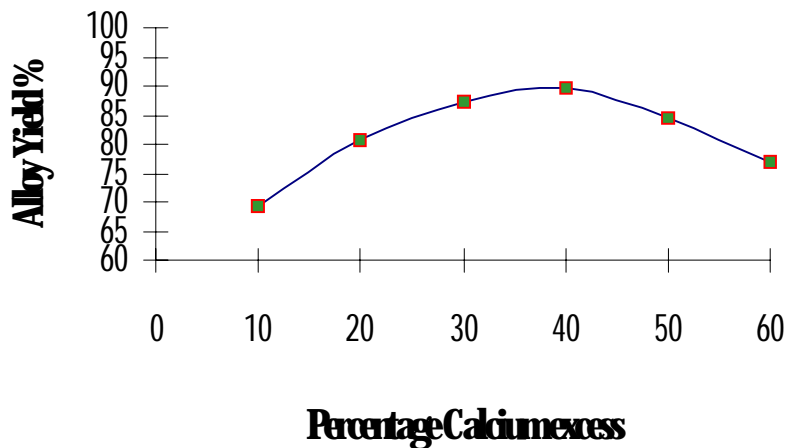
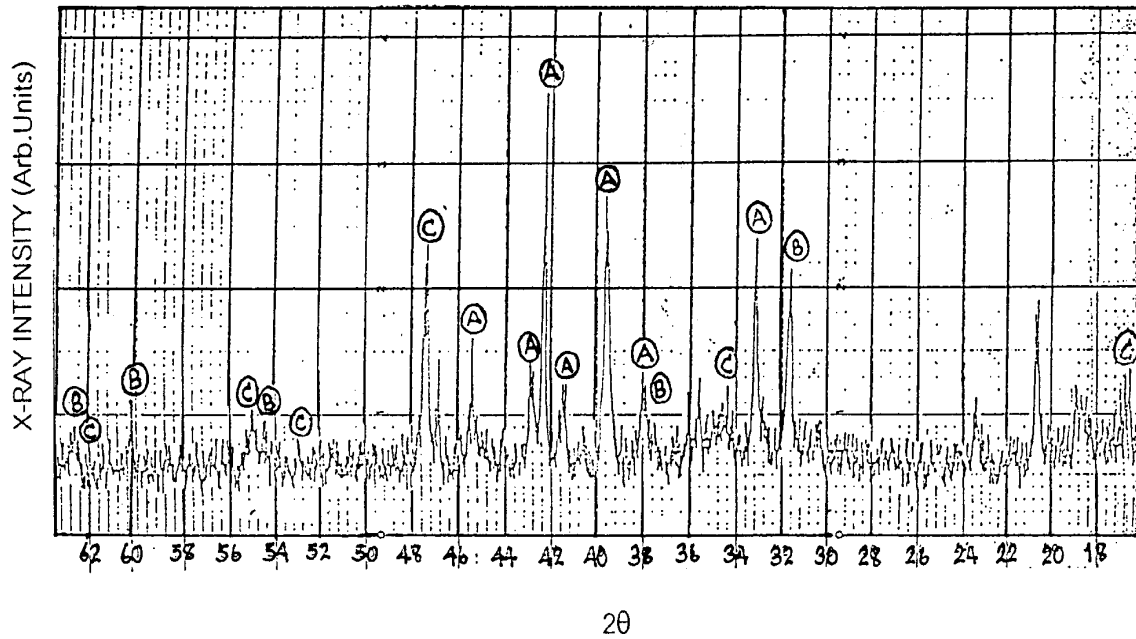


Fig. 3 Influence of Calcium excess on the Alloy Yield

Table 3 Influence of Reduction Condition on Alloy Yield

Reduction Temperature (oC)	Time (hrs)	Alloy Yield (%)
900	2	40
	4	55
1000	2	68
	4	75
1100	2	85
	4	90
1200	2	80 (sintered)
	4	75 (sintered hard)



A = $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ B = $\text{Ca}(\text{OH})_2$ C = CaO

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Alloy

Table 4 Experimental Data and Comparison between Alloy and JPCDS-card

File No. 36 – 1296 Nd ₂ Fe ₁₄ B			Alloy (NdFeB)	
No.	Inter Plana Spacing (°A)	Plan (hkl)	2θ Angle	Inter Plana Spacing (°A)
1	2.1327x	410	42.20	2.141x
2	2.40758	214	37.85	2.3766
3	2.10077	411	42.90	2.1085
4	2.05367	314	45.40	1.9974
5	2.29416	313	39.50	2.2819
6	2.34786	105	38.00	2.3676
7	2.70995	311	33.10	2.7068
8	2.17575	224	41.50	2.1765

File No. 37 – 1497 CaO			Alloy (NdFeB)	
No.	Inter Plana Spacing (°A)	Plan (hkl)	2θ Angle	Inter Plana Spacing (°A)
1	2.4059x	200	37.85	2.3767
2	1.70096	220	54.40	1.6864
3	2.77704	111	31.60	2.8318
4	1.45052	311	62.60	1.4831
5	1.38882	222	67.85	1.3831

File No. 4 – 733 Ca(OH) ₂			Alloy (NdFeB)	
No.	Inter Plana Spacing (°A)	Plan (hkl)	2θ Angle	Inter Plana Spacing (°A)
1	2.628x	101	34.40	2.6074
2	4.9007	001	16.55	5.3565
3	1.9274	102	47.30	1.921x
4	1.7963	110	53.00	1.7271
5	3.1122	100	-	-
6	1.6872	111	55.05	1.6682
7	1.4841	201	62.60	1.4831

สรุปผลการทดลอง

การผลิตโลหะผสม NdFeB โดยวิธี Calciothermic Reduction จากการทดลองพบว่า ประสิทธิภาพการผลิตให้ได้ผลผลิตสูงสุดจะขึ้นอยู่กับ ความดันในการอัดเม็ด สภาพแวดล้อม และเวลาที่เหมาะสม ปริมาณของแคลเซียมที่พอเหมาะ และกระบวนการชะล้างแคลเซียม แต่ในกระบวนการนี้จะมีข้อเสียคือ ไม่สามารถชะล้างแคลเซียมออกได้สมบูรณ์ ดังนั้น จึงทำให้มีปริมาณของออกซิเจนและแคลเซียมเจือปนอยู่ในโลหะผสมนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนค่อนข้างสูง

อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้มีข้อดีดังนี้คือ

1. สารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์มีราคาถูกกว่าโลหะนีโอดีเมียม
2. ต้นทุนการลงทุนต่ำ
3. กระบวนการนี้จะให้ผลผลิตโดยตรงอยู่ในรูปของผงโลหะผสม ซึ่งสามารถนำไปผลิตวัสดุแม่เหล็กกำลังสูงโดยกระบวนการอื่น ๆ ต่อไปได้ง่าย

เอกสารอ้างอิง

1. Wohlfarth, E.P. and Buschow, K.H.J., 1988. Ferromagnetic Materials. A handbook on the properties of magnetically ordered substances. North-Holland Physics Publishing, Netherlands, Vol. 4, pp. 1-115.
2. Dash, L.N., 1993. Magnetic Materials-An Overview. Seminar on Recent Trends in Magnetism Materials and Application. John Wiley Inc., New York, pp. 1-35.
3. Goldschmidt, AG., 1985. Metallurgical ways to NdFeB Alloys. Permanent Magnets from Co-Reduced NdFeB. International Workshop on Rare-Earth Magnets. Paper No. V-7, 6-8 May, pp. 412.
4. Sharma, R. A. and Seefurth, R. N., 1988. A Molten Salt Process for Producing Neodymium - Iron Alloys by Reduction of Nd₂O₃ with Sodium. Physical Chemistry General Motors Research Laboratories. Michigan, pp. 356-358.
5. Lemarchand, D., Vial, F., Hauet, A., Labulle, Bernard. and Vigier, Pierre., 1990. Microstructural Study of As-Cast Nd-Fe-B Alloys. IEEE Transactions on Magnetism. Vol. 26, No. 1, pp. 253-254.