

OBTENÇÃO DE PÓS DE NdFeB POR HDDR A PARTIR DE ÍMÃS SINTERIZADOS

S.R. Janasi^(1,2), B.F.A.da Silva^(1,3), D. Rodrigues⁽¹⁾, F.J.G. Landgraf^(1,2), H.Takiishi⁽³⁾,
M.F.de Campos⁽⁴⁾

(1) IPT- Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos, Av. Prof. Almeida Prado, 532, 055-080-901, Cidade Universitária, São Paulo–SP – e-mail: srjanasi@yahoo.com.br, (2) USP, (3) IPEN, (4) UFF

RESUMO

A produção de pós de NdFeB pelo processo HDDR a partir de ligas metálicas tem sido amplamente investigada. Diferentes condições de HD e de DR têm sido utilizadas a fim de induzir a anisotropia e melhorar a coercividade intrínseca dos pós obtidos. A proposta deste trabalho é aplicar a técnica HDDR no reprocessamento de sucata de ímã sinterizado. Para isto foram avaliadas diferentes condições de processamento, como temperatura e tempo de desorção e recombinação (DR). Os resultados de difratometria de raios X mostram a formação da fase magnética Nd₂Fe₁₄B em todas as condições investigadas. Medidas magnéticas por magnetometria de amostra vibrante indicam que pós com valores de coercividade intrínseca de até 790 kA/m foram obtidos.

Palavras-chave: ímãs permanentes, NdFeB, HDDR, propriedades magnéticas

INTRODUÇÃO

Os ímãs permanentes de alta energia à base de Nd₂Fe₁₄B foram desenvolvidos na década de 1980 ^(1,2) e desde então muitas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de desenvolver técnicas de fabricação de baixo custo e melhorar suas propriedades intrínsecas. Devido ao ótimo desempenho destes ímãs, sua área de aplicação se expandiu rapidamente. O mercado de microcomputadores é o que mais consome componentes à base de NdFeB nos motores dos discos rígidos, seguido pelo mercado automobilístico que tem crescido muito nos últimos anos.

Ímãs de NdFeB sinterizados e aglomerados, são produzidos a partir de pós obtidos por diferentes processos, tais como: “melt spinning” ^(1,2), atomização a gás ⁽³⁾, HDDR ⁽⁴⁻⁶⁾ e moagem ⁽⁷⁾. A rota HDDR, que consiste de forma simplificada no tratamento de uma liga de NdFeB sob hidrogênio seguido por um processo de tratamento térmico sob vácuo, tem sido amplamente utilizada na produção de pós de

NdFeB anisotrópicos ^(5,6) mas, apesar de suas boas características magnéticas, a aplicação comercial destes pós ainda é restrita, provavelmente devido aos custos envolvidos neste processo.

A aplicação do processo HDDR na recuperação de ímãs sinterizados descartados, provenientes de sucata de discos rígidos pode ser uma alternativa interessante para a redução do custo de produção de ímãs de NdFeB sinterizados ou aglomerados, já que o descarte destes ímãs, provenientes principalmente de discos rígidos de computadores, tem aumentando muito nos últimos anos e a possibilidade de seu reuso em outras aplicações pode superar os custos envolvidos no processo HDDR. Mais recentemente a rota HD têm sido utilizadas na recuperação de sucata de ímãs sinterizados ⁽⁸⁻¹¹⁾. No entanto, os pós obtidos por HD apresentam coercividade e produto de energia máximo inferiores às do ímã original e precisam ser submetidos a processos de tratamento térmico, HDDR e adição de fluoretos de terras raras ⁽⁸⁻¹¹⁾, para a recuperação da coercividade intrínseca (H_{ci}) destes pós.

A proposta deste trabalho, é viabilizar o uso da rota HDDR na recuperação de ímãs sinterizados de NdFeB e investigar os efeitos dos estágios de dessorção e recombinação nas características magnéticas dos pós obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ímãs sinterizados de $Nd_2Fe_{14}B$ comerciais foram utilizados como material de partida. Para os tratamentos HDDR o ímã sinterizado foi previamente fraturado em pequenos pedaços após a remoção da camada de níquel. A pressão de hidrogênio inicial foi fixada em 2 atm em todos os experimentos e sua variação foi monitorada durante o ciclo térmico. Na Figura 1 está esquematizado um ciclo HDDR padrão e na tabela 1 estão identificadas as amostras obtidas bem como as condições de temperatura (T) e tempo (t_D e t_R) utilizadas nos tratamentos.

O ímã sinterizado comercial precursor e os pós obtidos após os tratamentos HDDR e foram caracterizados por difração de raios X para determinação das fases cristalinas presentes. Para a caracterização magnética foram utilizadas as técnicas de magnetometria de amostra vibrante e análise termo-magnética.

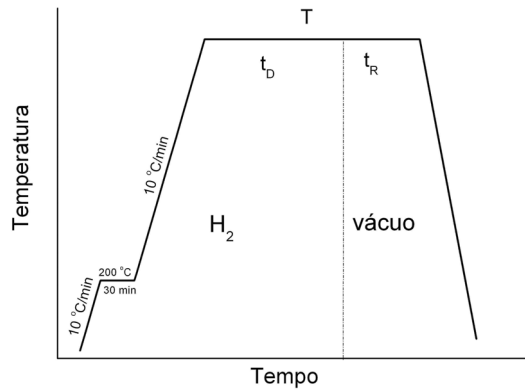


Figura 1: Esquema do ciclo HDDR.

Tabela 1: Identificação das amostras e condições de HDDR investigadas.

Amostra	T (°C)	t _D (min)	t _R (min)
M82-30	820	140	30
M82-60	820	140	60
M84-30	840	140	30
M84-60	840	140	60
M88-30	880	140	30
M88-60	880	140	60

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 2 mostram a presença da fase NdFe₁₄B em todas as condições de HDDR investigadas. A presença de outra fase cristalina ainda não identificada também foi observada. Provavelmente trata-se de uma rica em Nd.

A medida da temperatura Curie dos pós de NdFeB obtidos foi utilizada neste trabalho, pois é uma ferramenta de análise muito útil no controle de processos nos quais podem ocorrer desvios de estequiometria em função das condições de preparação das amostras, já que é um indicador sensível de variação de composição química.

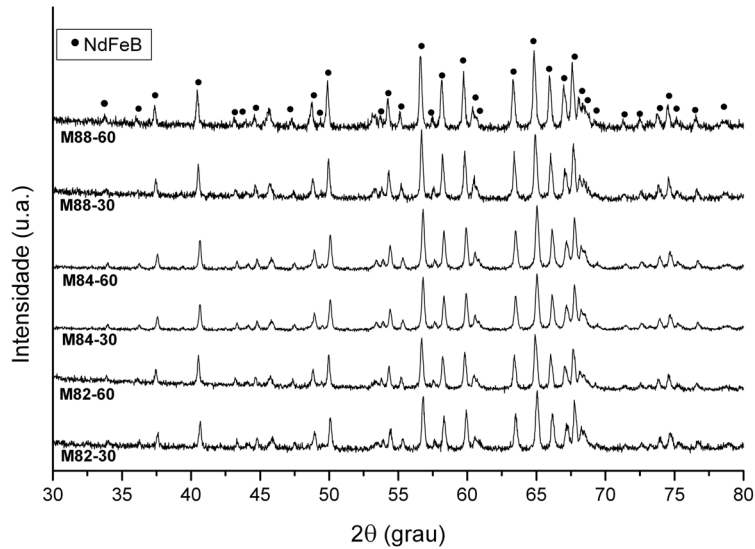


Figura 2: Difratoogramas de raios X dos pós obtidos por HDDR.

A análise termo-magnética dos pós de NdFeB obtidos após os tratamentos HDDR, apresentadas na Figura 3 mostram a presença de apenas uma transição magnética (Temperatura Curie) em torno de 300 °C. As diferentes condições de temperatura e de tempo de recombinação não afetaram de forma significativa o valor da temperatura Curie, como pode ser observado na Tabela 2, ou seja, todas as amostras obtidas após HDDR apresentam estequiometria semelhante. No entanto, os valores de temperatura Curie dos pós HDDR, são inferiores ao do ímã original, isto é, os pós de NdFeB HDDR obtidos devem apresentar composição química diferente do ímã original. Este resultado indica que houve perda de estequiometria e é compatível com os resultados de difração de raios X, que mostram a presença de outra fase cristalina além da $Nd_2Fe_{14}B$ nos pós HDDR.

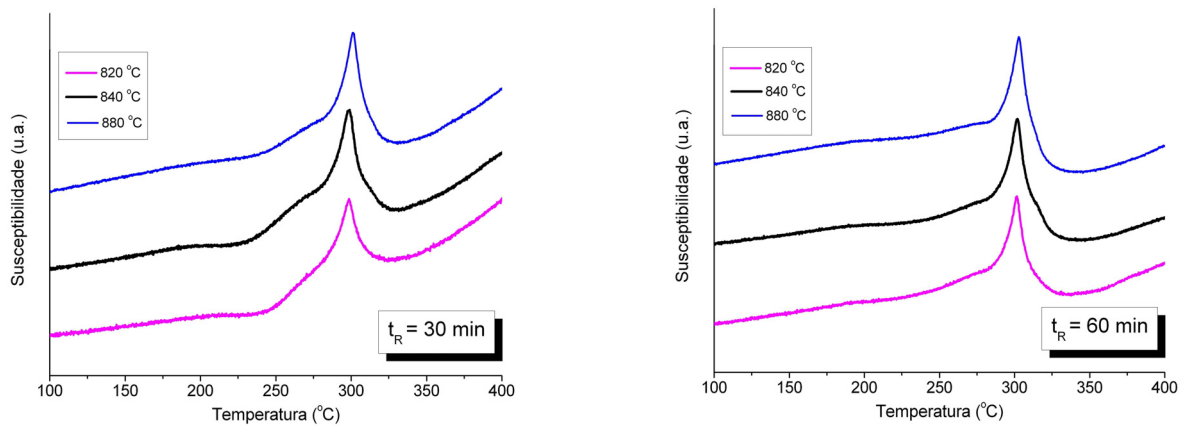


Figura 3: Curvas de análise termo-magnética dos pós obtidos por HDDR.

A Figura 4 mostra as curvas de desmagnetização do ímã sinterizado original e dos pós obtidos em diferentes temperaturas com tempo de recombinação (t_R) de 30 min e na Tabela 2 são apresentados os valores de remanência (J_r) e de coercividade intrínseca (H_{ci}) de todas as amostras obtidas. Valores de J_r dos pós HDDR de até 0,60T foram obtidos. Estes valores, no entanto são muito baixos quando comparados com o ímã precursor e variam pouco com a temperatura de tratamento quando o tempo de recombinação usado é de 30 min. O efeito da temperatura na remanência é bem evidente quando o tempo de recombinação é aumentado para 60min, como pode ser observado no gráfico da Figura 5. Alterações nas condições de HDDR, precisam ser realizadas a fim de melhorar a remanência dos pós reprocessados.

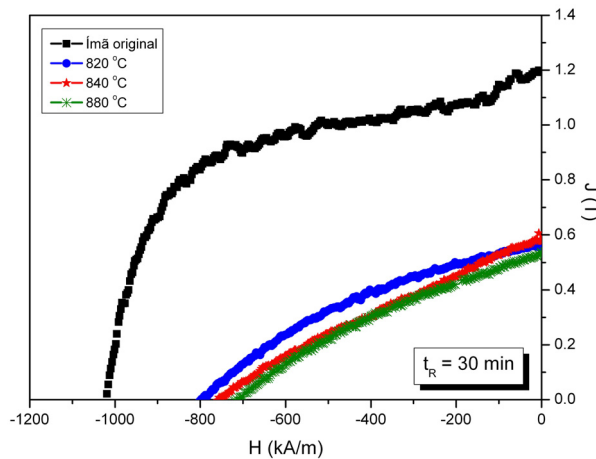


Figura 4: Curvas de desmagnetização (2º quadrante) do ímã original e dos pós obtidos após HDDR.

Valores de coercividade da ordem de 795 kA/m (~ 10 kOe) foram atingidos após HDDR a 820 °C com tempo de recombinação de 30 min. Assim como para a remanência, o efeito da temperatura de tratamento na coercividade intrínseca é pequeno em tempo de recombinação de 30 min, mas com o aumento deste tempo para 60 min este feito é mais pronunciado, ou seja, há uma queda drástica na coercividade.

Valores de remanência da ordem de 1T e de coercividade intrínseca de 1040kA/m (13 kOe) foram obtidos por Kim e colaboradores ⁽⁸⁾ pelo reprocessamento de ímãs sinterizados por HD. Para atingir esses valores, no entanto, foi necessária a adição de DyF₃ e um tratamento térmico a 1000°C por 2h. Embora os valores

obtidos na presente investigação sejam inferiores aos obtidos por Kim e colaboradores, pode-se inferir que o reprocessamento de ímãs sinterizados por HDDR é uma alternativa interessante para a obtenção de pós com boas características magnéticas. Bons valores de H_{ci} e J_r podem ser obtidos pelo ajuste das condições de tratamento, como PH2 e temperatura de dessorção/recombinação, sem a necessidade de tratamentos térmicos em alta temperatura e a adição de aditivos á base de terras raras.

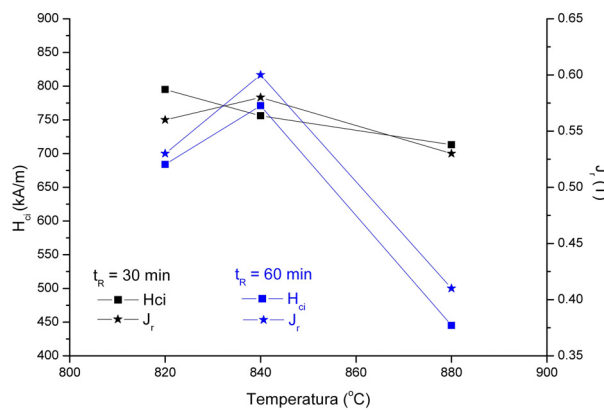


Figura 5: Variação da remanência (J_r) e da coercividade intrínseca (H_{ci}) em função da temperatura de do tempo de recombinação.

Tabela 2: Valores de temperatura Curie (T_c), coercividade intrínseca (H_{ci}) e remanência (J_r) do ímã sinterizado original e dos pós obtidos por HDDR.

Amostra	T_c (°C)	H_{ci} (kA/m)	J_r (T)
Ímã original	307	1100	1,2
M82-30	299	795	0,56
M82-60	301	684	0,53
M84-30	299	756	0,58
M84-60	302	771	0,60
M88-30	301	713	0,53
M88-60	303	445	0,41

CONCLUSÕES

O reprocessamento de ímãs sinterizados por HDDR é uma alternativa viável para a obtenção de pós com boas características magnéticas. Valores de coercividade intrínseca de até 795 kA/m foram obtidos por HDDR de ímãs sinterizados. A remanência dos pós obtidos por HDDR ainda precisam ser melhoradas. A melhor associação de altos valores de J_r e de H_{ci} foi obtida em temperatura e tempo de recombinação de 840 °C e 60min, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IPT e ao IPEN pela disponibilização de sua infraestrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. SAGAWA, M. et al., New material for permanent magnets on the base of Nd and Fe, *Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 6, p. 2083-2087, 1984.
2. CROAT, J.J., HERBST, J.F., LEE, R.W, PINKETON, F.E. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: a new class of high performance permanent magnets, *Journal of Applied Physics*, v.55, n. 6,p. 2078-2080, 1984.
3. MA, B.M., et al. Recent development in bonded NdFeB magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, v. 239, p. 418-423, 2002.
4. GUTFLEISCH, O., et al. Modified HDDR procedures applied to NdFeB alloys, *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 35, n. 5, p.3250-3252, 1999.
5. TOMIDA, T., et al. Origin of magnetic anisotropy formation in the HDDR-process of Nd₂Fe₁₄B-based alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 242, p. 129-135, 1996.
6. MORIMOTO, K., KATO, K., IGARASHI, K., NAKAYAMA, R., Magnetic properties of anisotropic Nd-Fe-B HDDR powders prepared from strip cast alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 366, p. 274-278, 2004.
7. NEU, V., SCHULTZ, L. Two phase performance Nd-Fe-B powders prepared by mechanical milling, *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 3, p. 1540-1544, 2001.
8. KIM, A.S. et al. Development of high coercivity powder from the NdFeB sintered magnet scrap, *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 40, n. 4, p. 2877-2879, 2004.
9. US Patent 20050891959-A1, KR Patent 2005036165-A; KR Patent 516512-B, US Patent 7163591-B2 Preparation of microstructured powder for bonded magnets by mechanically crushing or hydrogen decrepitating anisotropic sintered magnets or scraps, mixing magnetic powders with rare earth fluoride powders and thermally treating powders – low cost.
10. ZAKOTNIK, Z., HARRIS, I.R., WILLIAMS, A.J. Possible methods of recycling

NdFeB-type sintered magnets using HD/degassing process, Journal of. Alloys and Compounds, v. 450, p. 525-531, 2008.

11. ZAKOTNIK, Z., HARRIS, I.R., WILLIAMS, A.J. Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets, Journal of. Alloys and Compounds , v. 46, n. 1-2, p. 314-321, 2009.

PRODUCTION OF NdFeB POWDERS BY HDDR FROM SINTERED MAGNETS

ABSTRACT

The production of NdFeB powders by the HDDR process from metallic alloys has been widely investigated. Different HD and DR conditions have been used to induce anisotropy and to improve the intrinsic coercivity of the obtained powders. The purpose of this study is to apply the HDDR process in the reprocessing of NdFeB sintered magnet scraps. There were investigated different processing conditions as temperature and time of desorption and recombination (DR). The results of X ray diffraction show the formation of the magnetic phase $Nd_2Fe_{14}B$ in all the investigated conditions. Magnetic measurements by vibrating sample magnetometer indicate that powders with intrinsic coercivity up to 790 kA/m were obtained.

Key-words: permanent magnets, NdFeB, HDDR, magnetic properties.