

EFEITO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS LIGAS NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÍMÃS DE Nd-Dy-Fe-B-Nb PRODUZIDOS VIA HD

Hidetoshi Takiishi E-mail Takiishi@net.ipen.br

Edson Pereira Soares

Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima E-mail lfilipe@net.ipen.br

Rubens Nunes de Faria E-mail Faria@net.ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN, C.P. 11049 CEP 05422-970, São Paulo-SP

RESUMO

Ímãs permanentes do tipo NdDyFeBNb sinterizados foram preparados usando o processo de decrepitação por hidrogênio (HD). Para preparação dos ímãs, utilizou-se duas ligas de composição nominal Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe₇₆B₇Nb fabricadas, uma na forma de lingote e outra, na forma de "flakes". O material decrepitado, na forma de hidreto, foi moído variando-se o tempo. Os ímãs produzidos com o pó da liga na forma de "flakes", apresentaram os maiores valores da coercividade intrínseca, atingindo um máximo de 16,5 kOe. Por outro lado, os resultados da remanência e o produto de energia mostraram ser melhores para os ímãs produzidos com o pó da liga na forma de lingote, atingindo valores de 12 kG e 35,8 MGOe, respectivamente.

ABSTRACT

Sintered permanent magnets of NdDyFeBNb have been prepared using hydrogen decrepitation (HD) process. For the magnets preparation, two alloys of nominal composition corresponding to Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe₇₆B₇Nb have been used. One of the alloys was as-cast ingot and other in flakes form. The milling time of the HD material was been varied. The magnets prepared with flakes alloys presented the highest values of intrinsic coercivity, reaching 16.5 kOe. On the other hand, the remanence and energy product obtained from magnets prepared with as-cast alloys have showed the best results reaching values of 12 kG and 35.8 MGOe, respectively.

INTRODUÇÃO

Ímãs permanentes à base de terras raras (TR) têm sido amplamente estudados nas últimas décadas. Os primeiros ímãs de terras raras desenvolvidos foram os de Samário-Cobalto (Sm-Co)[1]. Em 1983, Sagawa et al[1] e Croat et al[2] desenvolveram ímãs de Neodímio-Ferro-Boro (Nd-Fe-B), que apresentavam produto de energia superior aos obtidos com Sm-Co. Desde então, intensivos estudos vêm sendo realizados com a finalidade de melhorar suas propriedades como, a temperatura de Curie (T_c) e o pobre coeficiente de temperatura da coercividade, que as novas aplicações exigiam, combinados com o desenvolvimento de novos processos de fabricação.

O caminho encontrado para melhorar estas propriedades foi, a substituição química de um ou mais elementos (por ex. Co, Ti, Al, Ni, Nb, Zr, Pr, Dy, etc.)[3,4,5] e, para reduzir custos de produção, o desenvolvimento do processo de hidrogenação-decrepitação (HD) nos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B[6,7]. A escolha dos elementos de substituição é importante para a obtenção das propriedades requeridas. Por exemplo, a T_c pode ser melhorada modificando-se a composição da fase magneticamente dura (ou fase matriz, $Nd_2Fe_{14}B$, \emptyset) e o coeficiente de temperatura pode ser reduzido, modificando-se as características da liga ou, aumentando-se a coercividade, de maneira que o ímã possa suportar uma maior perda da coercividade, antes que sua performance seja afetada[8,9].

Adições de nióbio (Nb), bem como, de disprósio (Dy), às ligas de Nd-Fe-B, são usadas com a finalidade de aumentar a coercividade intrínseca, sem reduzir drasticamente a remanência. Neste caso, o aumento da coercividade do ímã permite sua aplicação a temperaturas mais elevadas. A adição de aproximadamente 1% de Nb aos ímãs de Nd-Fe-B resulta em uma melhora da coercividade e do fator de quadratura da curva de desmagnetização[4,10]. Melhor estabilidade térmica também foi verificada com a adição de nióbio[3,5].

Atualmente, o processo de metalurgia do pó, combinado ao de HD, é o método mais utilizado na produção de ímãs de NdFeB sinterizados. A importância da utilização do processo HD na produção destes ímãs é atribuída à facilidade de absorção de hidrogênio pela liga, transformando-a rapidamente em um material friável, eliminando ou reduzindo, desta forma, algumas etapas do processo de preparação dos ímãs (por exemplo, a etapa de britagem do lingote e a diminuição do tempo de moagem)[6].

Este trabalho tem como objetivo, estudar a influência da substituição química do Nd pelo Dy, da adição de Nb e, também, do processo de fabricação das duas ligas magnéticas, obtidas por distintos processos, sendo uma na forma de lingote e outra, na forma de "flakes", nas propriedades finais dos ímãs de $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{76}B_7Nb$.

MATERIAIS E MÉTODOS

As duas ligas, de composição nominal $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{76}B_7Nb$, foram fornecidas pela GfE (Nuremberg). Após a sua caracterização física e química, foram preparados pós via processo HD e, variando-se o tempo de moagem, obtidos ímãs sinterizados. Na Figura 1, estão representadas as etapas utilizadas no processamento destes ímãs.

Para a liga na forma de lingote, foi necessário realizar a britagem para obter tamanhos inferiores a 10 mm (diâmetro do cadinho), antes da etapa de HD, enquanto que, a liga na forma de "flakes" já apresentava partículas com tamanho adequado, não sendo necessário portanto, esta etapa. Em seguida, a amostra com peso aproximado de 10 gramas, foi colocada em um cadinho, transferida para o vaso de hidrogenação e evacuada até um vácuo primário e, então, submetida a uma pressão de 2 bar de H₂. O material hidrogenado e decrepitado foi transferido para um moinho de bolas realizando-se a moagem, durante períodos que variaram de 01 a 60 horas, com ciclohexano como meio de moagem. O pó fino resultante desta etapa foi secado e transferido para um pequeno tubo cilíndrico de borracha, submetido a um campo magnético pulsado de 60 kOe e compactado isostaticamente a uma pressão de 200 MPa. O compacto a verde foi sinterizado a 1050 °C por uma hora e resfriado lentamente após sinterização. Os ímãs foram magnetizados e obtidas as curvas de desmagnetização.

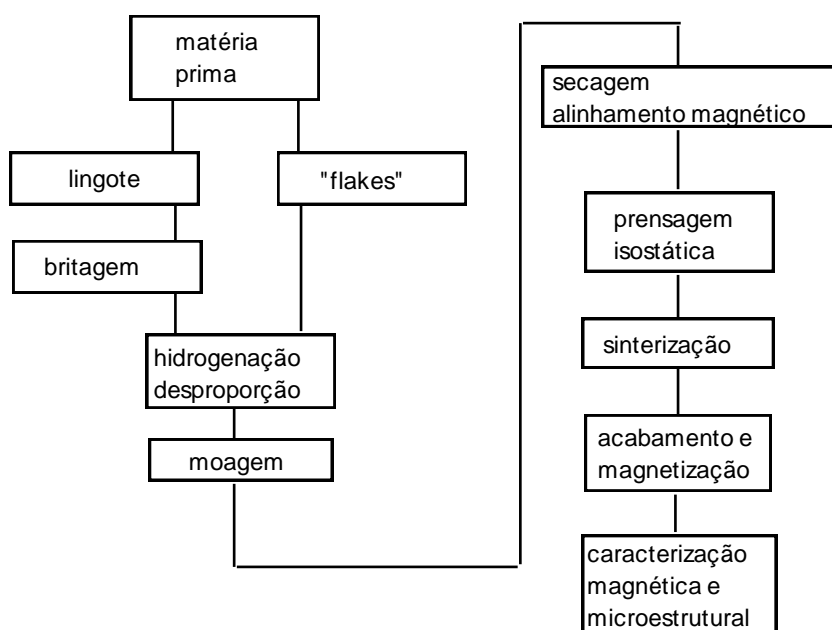


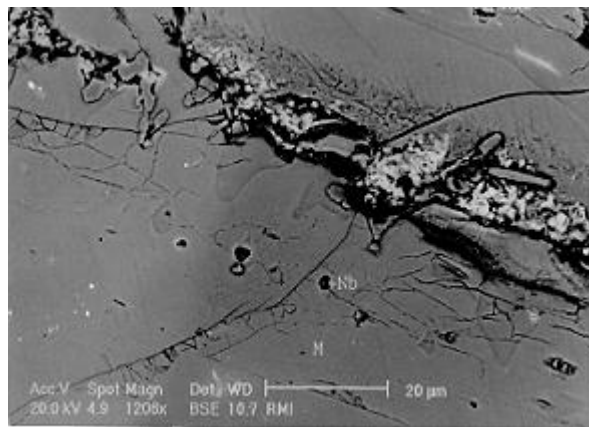
Figura 1. Fluxograma das etapas de obtenção dos ímãs utilizando os processos HD e de metalurgia do pó.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

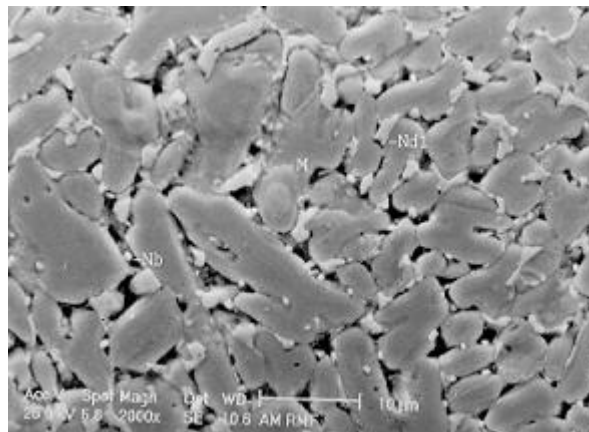
Na Figura 2, a e b, estão mostradas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as ligas na forma de lingote e de "flakes", respectivamente. Observa-se que as duas ligas apresentam a fase rica em Nd distribuída de forma diferente. A liga na forma de lingote, Figura 2a, apresenta veios da fase rica em Nd na matriz, ao passo que, na liga em forma de "flakes", a fase rica em Nd está distribuída intergranularmente. Esta diferença deve ser a responsável pela ocorrência de um período menor para o início da decrepitação do lingote em relação à liga de "flakes".

Na Tabela I, estão apresentados os resultados da microanálise das ligas na forma de lingote e "flakes". Observa-se nesta tabela que houve uma boa concordância nos valores relacionados à fase matriz (M) mas, uma grande variação nos resultados referentes à fase rica em Nd. Os valores inferiores de Nd obtidos para a liga na forma de "flakes" são, provavelmente, decorrentes da eliminação do Nd da fase rica, pelo ataque químico preferencial. Quanto à fase

NbFeB, aqui indicada por Nb, a concentração de Nb é maior na liga de "flakes" do que na do lingote, no qual se obteve valores próximos aos de Ahmed et al[11].



a)



b)

Figura 2. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das ligas na forma de: a) lingote e b) "flakes".

Tabela I. Resultados da microanálise realizada nas ligas magnéticas de NdDyFeBNb na forma de lingote e de "flakes" (ver Figura 2, a e b).

AMOSTRA	Fase	% Atômica			Nd,Dy: Fe : Nb
		(Nd,Dy)	Fe	Nb	
Lingote	M	10,01 ± 0,12	88,97 ± 0,39	1,03 ± 0,09	2 : 17,8 : 0,20
	Nd1	69,78 ± 0,50	26,57 ± 0,38	3,66 ± 0,19	
	Nb	14,49 ± 0,19	60,08 ± 0,42	25,44 ± 0,22	
"Flakes"	M	11,73 ± 0,10	87,01 ± 0,30	1,27 ± 0,06	2 : 14,8 : 0,22
	Nd1	42,55 ± 0,74	54,74 ± 0,98	2,72 ± 0,30	
	Nb	6,43 ± 0,12	61,51 ± 0,39	32,06 ± 0,26	

Os resultados das propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados estão apresentados a seguir. Na Figura 3 está mostrada a variação da coercividade intrínseca com o tempo de moagem para as duas ligas. Esta variação apresenta o mesmo comportamento para as duas ligas, ou seja, há um aumento considerável do iH_c até cerca de 12 horas seguida de uma diminuição brusca nas 12 seguintes, mantendo-se constante até cerca de 48 horas. Christodoulou et al[12] observaram uma diminuição rápida da coercividade e remanência dos ímãs sinterizados, quando o tamanho de partícula era inferior a um valor crítico. Este comportamento foi atribuído a uma maior oxidação dos pós finos. É interessante observar que o iH_c foi superior para os ímãs obtidos com a liga na forma de "flakes" e, que também, o tempo de moagem necessário para se obter os melhores valores de iH_c , é menor para estes ímãs. Este comportamento distinto pode ser devido à diferença na microestrutura inicial das ligas, como observado na Figura 2 a e b.

Resultados similares têm sido apresentados por McGuinness[13], que atribuiu os baixos valores da coercividade intrínseca à aceleração da oxidação e, também, ao aumento da suscetibilidade de oxidação dos pós finos, resultante de tempos de moagem prolongados. Tem sido também mencionado que, altos tempos de moagem reduzem a coercividade intrínseca devido a danos na superfície das partículas e estrutura cristalina[14].

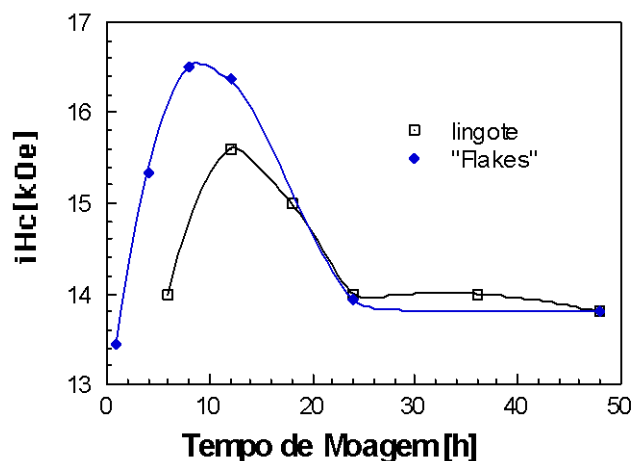


Figura 3. Coercividade intrínseca em função do tempo de moagem para os ímãs $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{76}B_7Nb$ obtidos com as ligas na forma de lingote e de "flakes".

O efeito do tempo de moagem sobre a remanência e produto de energia estão mostrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente, para os ímãs obtidos com as ligas em estudo. Há um aumento uniforme, tanto para a remanência, como para o produto de energia, até o tempo de 24 horas de moagem, obtendo-se um valor máximo seguido de um decréscimo. É interessante observar que os valores de B_r e $(BH)_{máx}$ são superiores para os ímãs obtidos com a liga na forma de lingote, enquanto que os de iH_c são maiores para os ímãs produzidos com a liga na forma de "flakes". Os valores máximos do produto de energia foram de 35,8 e 31 MGOe para para as ligas na forma de lingote e "flakes", respectivamente, após 24 horas de moagem.

As curvas de variação do fator de quadratura para os ímãs obtidos a partir das duas ligas apresentam comportamento distintos, como mostrado na Figura 6. Para o caso dos ímãs provenientes do lingote os valores se mantêm aproximadamente constantes, em torno de 0,90,

no intervalo de 6 a 36 horas de moagem. Já para os ímãs obtidos a partir dos "flakes" o comportamento é monotônico a partir de 4 horas de moagem, variando de 0,83 a 0,93.

Uma investigação posterior da microestrutura dos ímãs será necessária para confirmar estes resultados.

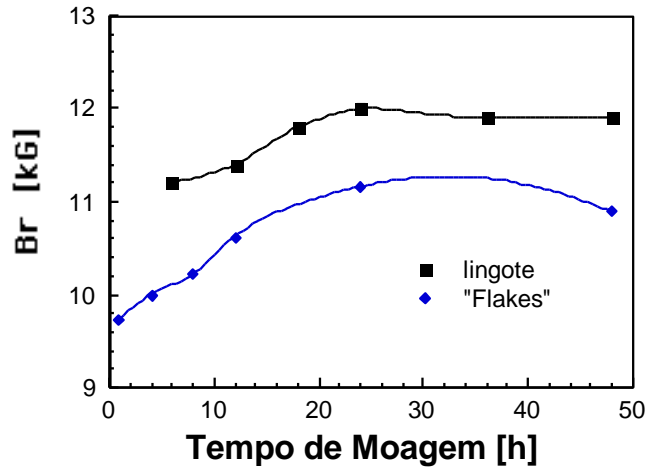


Figura 4. Remanência em função do tempo de moagem dos ímãs $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{B}_7\text{Nb}$ obtidos com as ligas na forma de lingote e de "flakes".

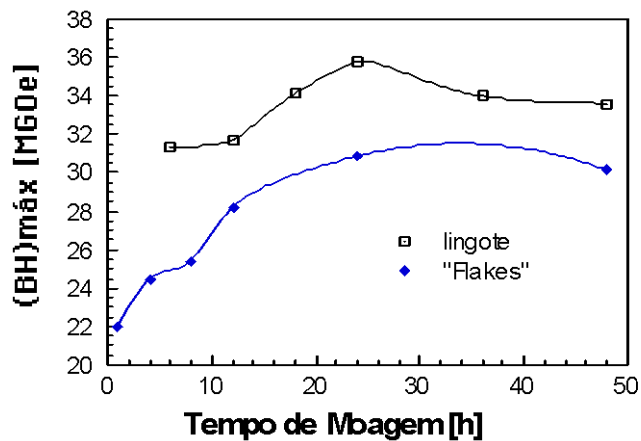


Figura 5. Produto de energia em função do tempo de moagem dos ímãs $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{B}_7\text{Nb}$ obtidos com as ligas na forma de lingote e de "flakes".

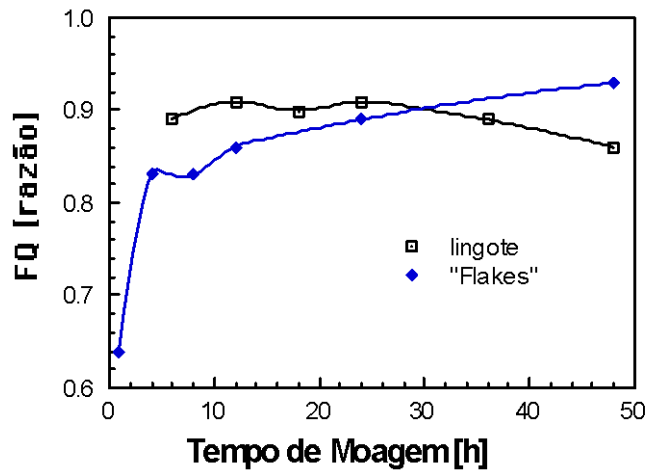
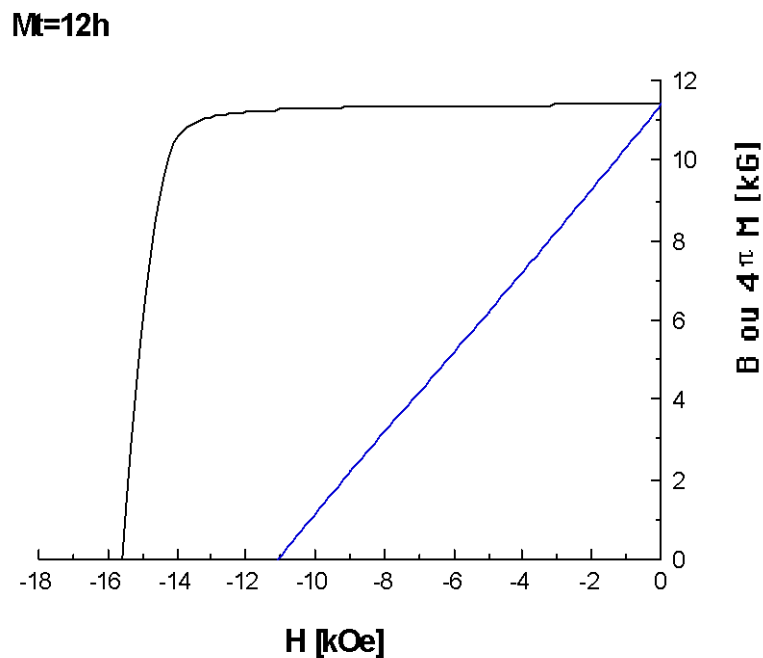


Figura 6. Fator de quadratura em função do tempo de moagem para os ímãs $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{B}_7$ obtidos com as ligas na forma de lingote e de "flakes".

Nas Figuras 7 e 8, a e b, estão mostradas as curvas de desmagnetização no segundo quadrante para os ímãs obtidos a partir do pó das ligas na forma de lingote e de "flakes", produzido com 12 e 24 horas de moagem. Nas Tabelas II e III, estão apresentados os resultados das propriedades magnéticas variando-se o tempo de moagem, para os ímãs obtidos a partir das ligas na forma de lingote e de "flakes", respectivamente.



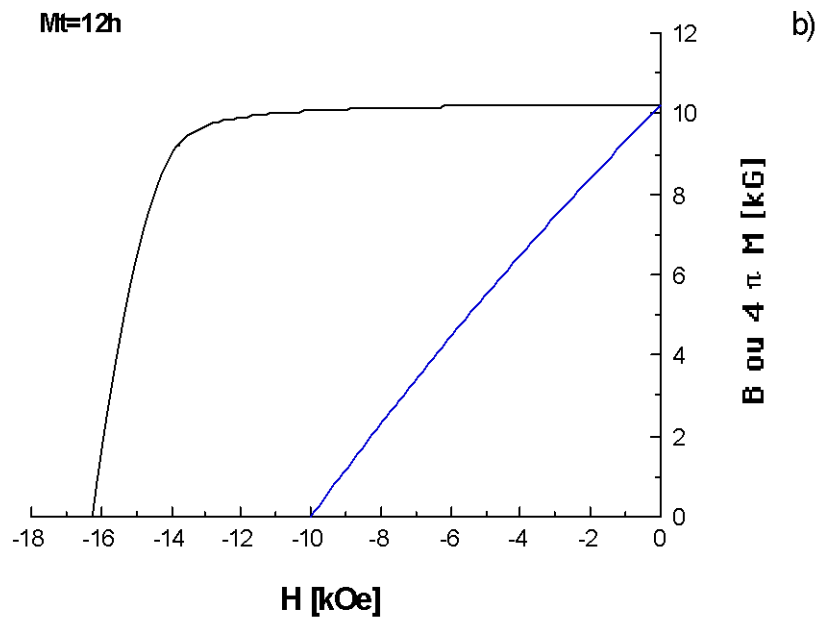
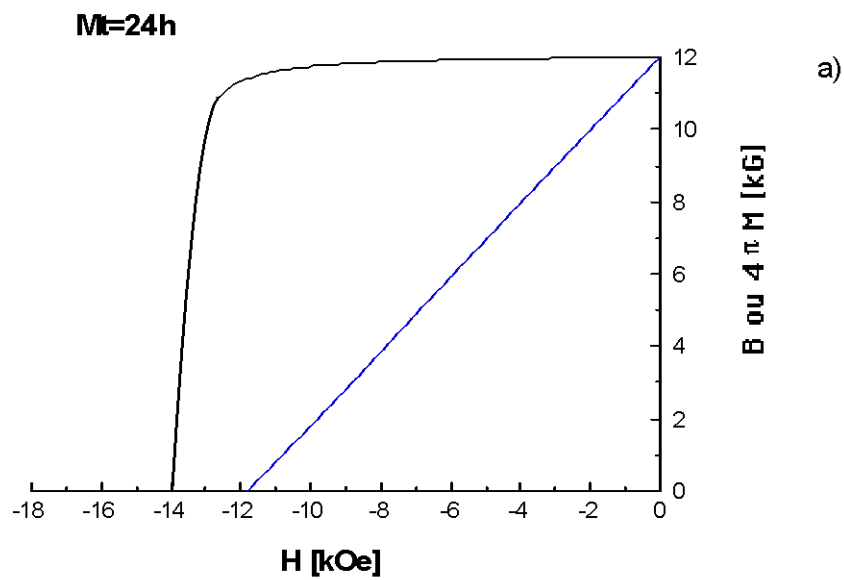


Fig.7. Curvas de desmagnetização dos ímãs de $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{B}_7\text{Nb}$ preparados usando pós HD moídos por 12 horas, sendo a) lingote[15] e b) "flakes".



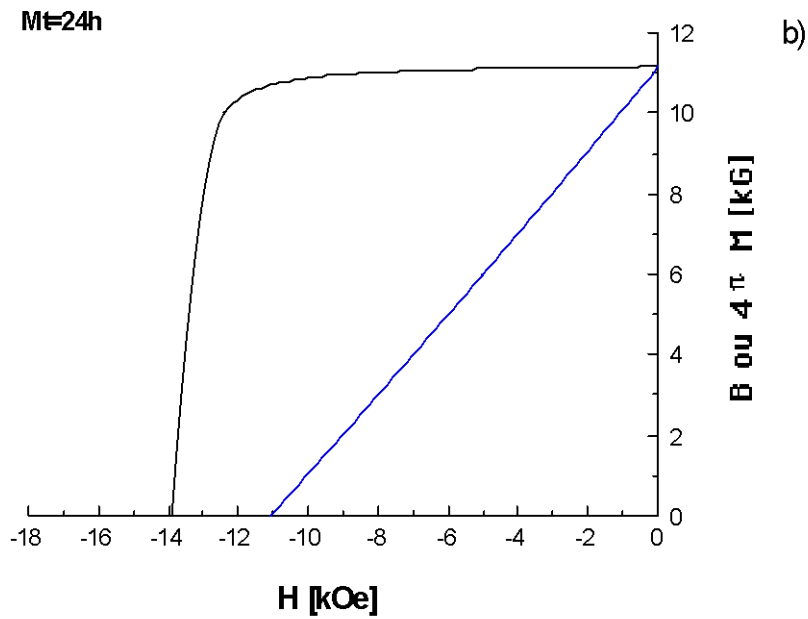


Fig.8. Curvas de desmagnetização dos ímãs de Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe₇₆B₇Nb preparados usando pós HD moídos por 24 horas, sendo a) lingote e b) "flakes".

Tabela II. Propriedades magnéticas dos ímãs Nd-Dy-Fe-B-Nb produzidos com a liga na forma de lingote e processo HD[15].

Tempo de Moagem [Horas]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH) máx [MGOe]	bHc [kOe]	FQ razão
6	11,2	14,0	31,3	11,1	0,89
12	11,4	15,6	31,7	11,1	0,91
18	11,8	15,0	34,1	11,5	0,90
24	12,0	14,0	35,8	11,8	0,91
36	11,9	14,0	34,0	11,6	0,89
48	11,9	13,8	33,6	11,4	0,86

erro médio: Br±0,5 , iHc±0,5 , (BH)max:±0,9 , bHc±0,5

Tabela III. Propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Dy-Fe-B-Nb produzidos com a liga na forma de "flakes" e processo HD.

Tempo de Moagem [Horas]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH) máx [MGOe]	bHc [kOe]	FQ razão

1	9,7	13,5	21,9	8,9	0,64
4	10,0	15,3	24,4	9,9	0,83
8	10,2	16,5	25,4	10,0	0,83
12	10,6	16,4	28,2	10,5	0,86
24	11,2	13,9	30,8	11,1	0,89
48	10,9	13,8	30,2	11,0	0,93

erro médio: $Br \pm 0,5$, $iHc \pm 0,5$, $(BH)_{max} \pm 0,9$, $bHc \pm 0,5$

CONCLUSÕES

Ímãs de $Nd_{14,5}Dy_{1,5}Fe_{76}B_7Nb$ preparados com pós da liga na forma de lingote, utilizando-se o processo HD e tempos de 12 e 18 horas de moagem, apresentaram os melhores valores de iHc . Boas propriedades magnéticas ($Br=12,0$ kG; $iHc=14,0$ kOe; $BH_{m\acute{a}x}= 35,8$ MGOe; $bHc=11,8$ kOe e $FQ=0,91$) foram obtidas para o ímã com 24 horas de moagem. Já os ímãs preparados com pós da liga na forma de "flakes", utilizando-se também o processo HD, apresentaram um aumento considerável na coercividade intrínseca (iHc) para tempos de 8 e 12 horas de moagem, mostrando que é necessário menores períodos de moagem para a melhoria desta propriedade. Boas propriedades magnéticas ($Br=10,6$ kG; $iHc=16,4$ kOe; $BH_{m\acute{a}x}= 28,2$ MGOe; $bHc=10,5$ kOe e $FQ=0,86$) foram obtidas para o ímã com 12 horas de moagem.

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN/CNEN-SP, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à GfE pelo fornecimento das ligas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., Matsuura, Y., J. Appl. Phys. 55 (6), p. 2083-2087, 1984.
- [2] Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W., Pinkerton, F. E., J. Appl. Phys. 55 (6), p. 2078-2082, 1984.
- [3] Tokunaga, M., Harada, H. and Trout, S. R., IEEE Trans. Mag., MAG-23, n° 5, 1987, 2284-2286.
- [4] Xiao, Y., Strnat, K. J., Mildrum, H. F., Ray, A. E., Paper n° W8.2 at the 9th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applic., Bad Soden, F. R. G., 31 August - 2 September, p. 467-476, 1987.
- [5] Tokunaga, M.; Kogure, H.; Endoh, M., Harada, H., IEEE Trans. Mag., MAG-23, n° 5, p. 2287-2289, 1987.
- [6] Harris, I. R., J. Less-Common Metals, 131, p. 245-262, 1987.
- [7] McGuinness P. J., Harris, I. R., Rosendaal, E., Ormerod, J., Ward, M., J. Mat. Science, 21, p. 4107-4110, 1986.

- [8] L. Wei, J. Long; Z. Jian, Z. Jinghan., Paper n° W 8.6 at the 9th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applic., Bad Soden, F. R. G., 31 August -2 September, p. 503-510, 1987.
- [9] Fukuno, A., Hirose, K., Yoneyama, T., J. Appl. Phys. 67 (9), p. 4750-4752, 1990.
- [10] Rodewald, W. and Wall, B., J. Magn. Magn. Mater., 80, p. 57-60, 1989.
- [11] Ahmed, F. M., Edgley, D.S., Harris, I. R., J. Alloys and Compounds, 209, p. 363-368, 1994.
- [12] Christodoulou, C. N.; Schlup, J., Hadjipanayis, G. C., J. Appl. Phys., 61 (8), p. 3760-3762, 1987.
- [13] McGuinness, P. J., Tese (Ph D), University of Birmingham, p. 159-160, 1989.
- [14] Ormerod, J., Proc. Nd Permanent Magnets Workshop, Mitchell, Ed. Brussels, Belgium, CEE, p. 69-92, 1984.
- [15] Takiishi, H., Soares, E.P., Lima, L.F.C.P., Faria, R.N., IV Latin American Workshop on Mag., Mag. Mat. and their Applic., june 7-11, 1998 , a ser publicado.