

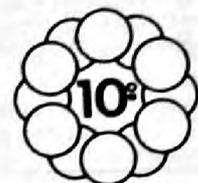


UNICAMP

OBTENÇÃO DE LIGAS DE Nd-Fe-B POR REDUÇÃO-DIFUSÃO A PARTIR DO NdCl₃

MSc. Eneida da G. Guilherme e Dr. José Octávio A. Paschoal¹⁾
1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP

Dr. Hercílio R. Rechenberg²⁾
2) Instituto de Física, Universidade de São Paulo/SP



cbecimat

O presente trabalho emprega o cloreto de neodímio (NdCl₃) como material de partida, em substituição ao óxido de neodímio (Nd₂O₃), e avalia a sua influência tanto na reação de redução-difusão calciotérmica, como nas características finais das partículas das ligas de Nd-Fe-B. Os melhores resultados foram obtidos a 950°C por 3 horas de R/D com os excessos de 20% de NdCl₃ e 50% de cálcio metálico (experimento 2).

INTRODUÇÃO

A preparação da liga comercial Nd₁₅Fe₇₇B₈ é a primeira etapa na obtenção de ímãs permanentes de bom desempenho [1]. Estas ligas ou as de Sm-Co são obtidas principalmente pela fusão dos seus elementos em condições bastante especiais (forno, atmosfera, cadinho, etc) devido à alta reatividade do metal terra rara. A liga bruta de fusão é homogeneizada por tratamentos térmicos, passando, em seguida por uma etapa de cominuição visando obter uma distribuição de tamanho de partículas necessária ao processamento de ímãs por metalurgia do pó (tamanho médio de partícula da ordem de 5µm).

Um outro processo [2,3], consiste em se obter diretamente o pó da liga magnética, numa única etapa. Designado por redução-difusão (R/D) calciotérmica, este processo consiste na redução do óxido de terra rara pelo cálcio metálico, seguido da difusão e formação da liga. Como a variação da energia de formação do cálcio é ligeiramente menor (mais negativa) que a do óxido de neodímio, o primeiro pode ser utilizado como agente redutor do segundo. O calor desta reação não sendo suficiente para a fusão da liga, esta permanece na forma particulada eliminando a etapa de blitagem.

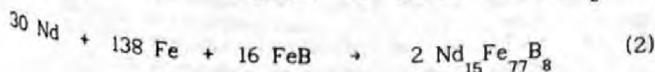
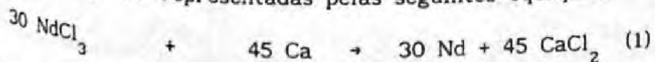
Em trabalhos anteriores [4,5] realizou-se o estudo dos parâmetros de processo para a obtenção da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ por R/D calciotérmica empregando como material de partida o óxido de neodímio (Nd₂O₃).

O objetivo do presente trabalho é utilizar como matéria-prima o cloreto de neodímio (NdCl₃) e avaliar a sua influência tanto na reação de R/D, assim como, nas características das partículas das ligas de Nd-Fe-B, em relação às ligas obtidas a partir do Nd₂O₃.

PROCESSO ALTERNATIVO DE OBTENÇÃO DE LIGAS DE Nd-Fe-B

Guangfei et al. [6] verificaram que ocorre uma redução da temperatura e do tempo da reação de R/D calciotérmica quando se utiliza o cloreto de neodímio. Isto facilita a etapa de remoção da escória, uma vez que o subproduto formado, cloreto de cálcio (CaCl₂), dissolve-se completamente em água e ocorre simultaneamente uma lixívia ácida devido a formação de ácido clorídrico (HCl) [7,8].

As reações que descrevem as etapas de redução e difusão podem ser representadas pelas seguintes equações:



Uma vez que a energia de formação (ΔG°_f) do CaCl₂ é menor do que a do NdCl₃, o cálcio é capaz de reduzi-lo. Essa rota promove a redução do NdCl₃ na presença dos pós de ferro (Fe) e da liga Fe-B, que formam então a liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ por difusão térmica a alta temperatura.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias-primas, em forma de pó, utilizadas neste trabalho foram o cloreto de neodímio (NdCl₃), o ferro metálico e a liga Fe-B todos de alto grau de pureza (99,9%). Convem salientar que o NdCl₃ foi obtido no IPEN pelo processo cloretação a partir do Nd₂O₃. O cálcio metálico (99%), na forma de grânulos e com um tamanho médio de 6 mesh, foi cominuído para aumentar o rendimento da reação de redução.

Devido seu caráter higroscópico o NdCl₃ foi submetido a uma secagem em mufla a 400°C por 8 horas.

A concentração em peso de cada reagente, calculada segundo as equações (1) e (2), foi de 41,34% de NdCl₃, 42,77% de Fe, 5,93% de Fe-B e 9,96% de Ca. Numa primeira série de experimentos variou-se somente o teor em excesso de NdCl₃ de 0 a 20% e manteve-se constante o teor em excesso de Ca (50%) para a formação da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈. Em seguida, variou-se o teor em excesso de 20 a 50% de cálcio metálico (agente redutor) mantendo-se os outros parâmetros de processo constantes.

Após a pesagem os pós foram homogeneizados por 3 horas em um misturador mecânico. O produto obtido foi então introduzido em um cadinho de aço inoxidável, em camadas alternadas com o cálcio metálico. O conjunto, retorta e cadinho, foi inserido em um forno vertical.

O compactado reagido (metal + escória) foi imerso em água tridestilada, sob atmosfera controlada de argônio U, para a sua desintegração. O CaCl₂ formado foi removido com sucessivas lavagens em uma solução 1:1 de água deionizada e álcool etílico P.A., até que o pH da solução ficasse neutro.

Uma lixívia ácida foi feita imediatamente após a lavagem, visando a remoção dos possíveis óxidos formados na superfície das partículas, bem como a eliminação do cálcio residual.

Na tabela I são apresentadas as condições experimentais referentes aos experimentos realizados neste trabalho.

As ligas processadas foram caracterizadas quanto ao teor de cálcio (espectrografia de emissão ótica), fases presentes (difração de raios x e espectroscopia Mössbauer), morfologia (microscopia ótica e eletrônica), granulometria (método de espalhamento de luz laser) e rendimento global.

Tabela I- Discriminação dos pós das ligas de Nd-Fe-B obtidas a partir do cloreto de neodímio

EXPERIMENTO	T _{R/D} (°C)	t _{R/D} (h)	EXCESSO (% peso)	
			Ca	NdCl ₃
1	950	3	50	0
2	950	3	50	20
3	950	3	30	20
4	950	3	20	20

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 1 pode-se observar os difratogramas de raios x referentes aos experimentos 1, 2 e da liga importada (bruto de fusão), respectivamente. Na figura 1a observa-se que a liga obtida sem excesso de NdCl₃ (exp. 1) apresenta Fe-α livre, bem como alguns picos da fase magnética dura (Nd₂Fe₁₄B), indicando que a reação de difusão não foi completa, provavelmente por falta de neodímio na reação. Entretanto, quando se utiliza um teor em excesso de cloreto de neodímio (exp. 2) não se observa-se a existência Fe-α (até 5% em volume) e a fase Nd₂Fe₁₄B (φ) é majoritária (fig. 1b). Também, se verificou que a intensidade relativa destes picos era muito semelhante à da liga importada (fig. 1c).

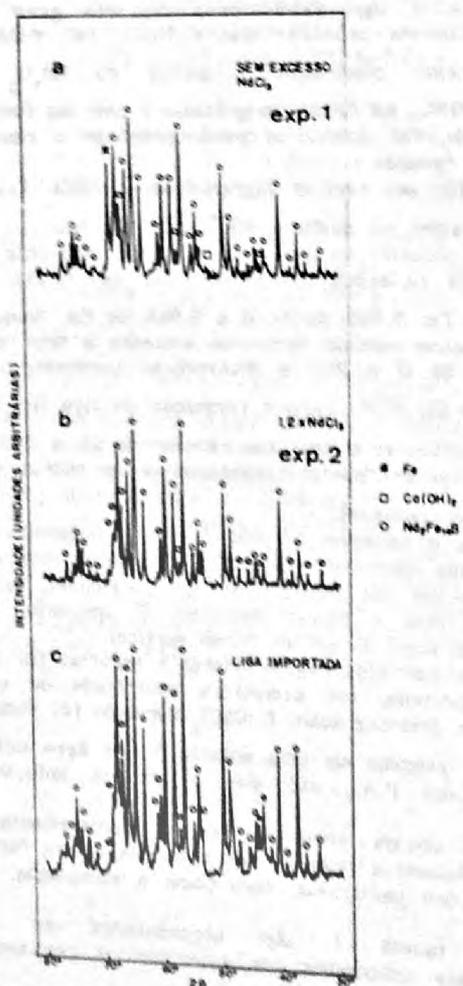


Figura 1- Difratograma de raios x das ligas obtidas nos experimentos 1, 2 e da liga importada.

Na tabela II encontram-se os resultados da análise por espectroscopia Mössbauer para diferentes concentrações de NdCl₃ (exp. 1 e 2). Verifica-se que a fase φ aumenta com a quantidade em excesso de NdCl₃, enquanto que a fase Fe-α decresce. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por difração de raios x.

Tabela II- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer

FASES PRESENTES	EXP. 1	EXP. 2	LIGA IMPORTADA (%)
	sem excesso (%)	1,2X NdCl ₃ (%)	
φ	54,6	93,2	93,8
η	4,8	6,8	6,2
Fe-α	40,6	0,0	0,0

Os rendimentos globais foram da ordem de 91% do valor teórico, provavelmente por vaporização do cloreto de neodímio, durante a reação de R/D calciotérmica.

A figura 2 apresenta a curva de distribuição granulométrica e o histograma correspondente à amostra obtida nas condições do exp. 2 (vide tabela I). O tamanho médio de partícula da liga sem moagem foi de 85,78μm. Esse valor é menor do que o encontrado para as ligas de Nd-Fe-B processadas a partir do Nd₂O₃ (89,7μm) [5].

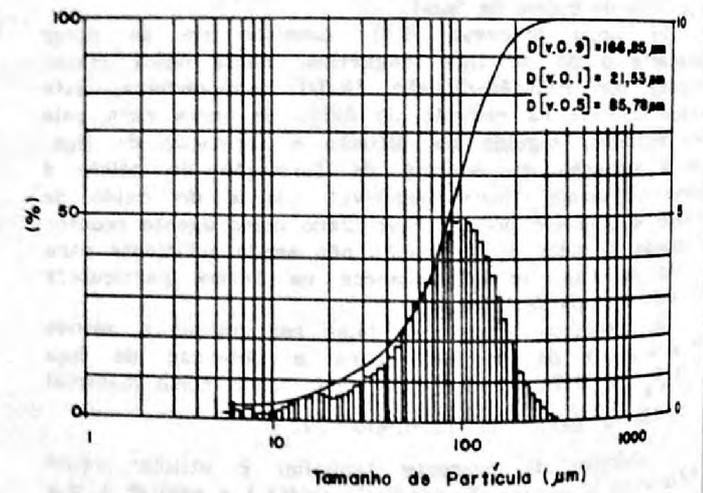


Figura 2- Distribuição granulométrica do pó da liga obtida nas condições do experimento 2 (sem moagem).

Nas figuras 3 e 4 estão apresentadas as micrografias do pó da liga processada na condição do experimento 2, após a etapa de lixívia ácida.

Na figura 3a observa-se a presença de duas fases nesta liga, a fase φ, majoritária, e a fase rica em neodímio. Na figura 3b, a micrografia evidencia a estrutura de domínios magnéticos característica da fase magnética dura (φ), por luz polarizada.

Na micrografia da figura 4 pode-se observar que as partículas constituintes deste pó apresentam-se aglomeradas, devido ao caráter magnético da liga. Entretanto, essas partículas são menos irregulares e mais porosas do que as obtidas em trabalhos anteriores [4,5], nos quais se empregou o Nd₂O₃ como material de partida.

CONCLUSÕES

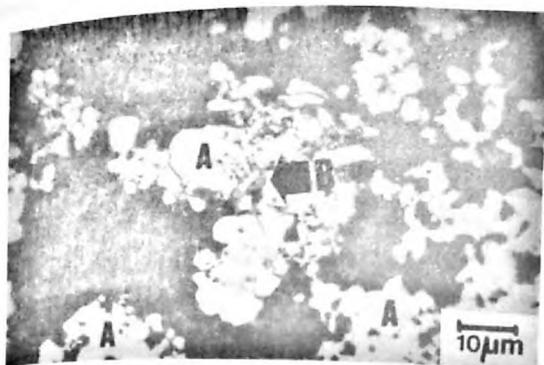
1. O processo de redução-difusão calciotérmica pode ser empregado para a obtenção de ligas de Nd-Fe-B, partindo-se tanto do óxido como do cloreto de neodímio com vantagens econômicas em relação ao processo de fusão.
2. O emprego do cloreto de neodímio (NdCl_3), como material de partida, mostrou-se bastante promissor no processamento de ligas de Nd-Fe-B, com a redução da temperatura de 1100 para 950°C e do tempo de reação de 5 para 3 horas.
3. A liga que apresentou os melhores resultados foi a obtida a 950°C por 3 horas com 20% em excesso de cloreto de neodímio (experimento 2).
4. A melhor concentração em peso de cálcio metálico foi de 50% acima daquela requerida estequiometricamente (exp. 2). Essa concentração é 30% menor do que as das ligas processadas a partir do Nd_2O_3 .
5. O tempo para a etapa de desintegração aquosa foi 40 vezes menor do que quando se utilizou o Nd_2O_3 como material de partida para o processamento de ligas de Nd-Fe-B.
6. O processo apresentou um alto rendimento, sempre superior a 91%, e próximo ao das ligas obtidas a partir do Nd_2O_3 (>90%).
7. As partículas destes pós apresentaram uma morfologia menos irregular e mais porosa indicando assim, que menores tempos de moagem devem ser empregados.

AGRADECIMENTOS

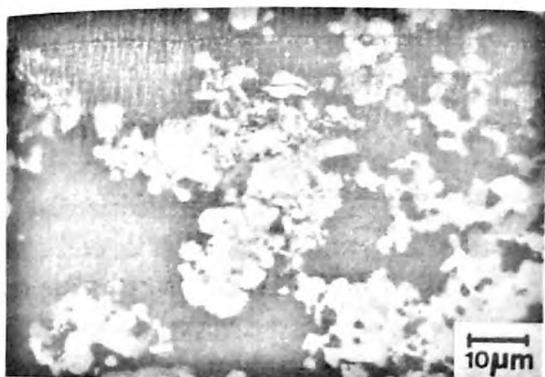
Os autores agradecem a CNPq-RHAE pela concessão da bolsa de desenvolvimento tecnológico e industrial (D.T.I.) para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, H., Yamamoto, H., e Matsuura, Y., "New Material for Permanent Magnets on a Based of Nd and Fe", J. Appl. Phys., V. 55 (6), 1984, pp. 2083-87.
- [2] Herget, C., e Domazer, H.G., "Methods for Production of Rare-Earth-3d Metals Alloys with Particular Emphasis on the Cobalt Alloys", Goldschmidt informiert, V. 4 (35), 1975, pp. 3-33.
- [3] Herget, C., "Metallurgical Ways to Nd-Fe-B Alloys - Permanent Magnets from Co-Reduced Nd-Fe-B", Anais do 8º Simpósio Internacional sobre Anisotropia Magnética e Coercividade em Ligas de Terras Raras-Metals de Transição, Dayton, OH, Univ. of Dayton, 1985, pp. 407-22.
- [4] Guilherme, E. da G., e Paschoal, J.O.A., "Síntese do Pó $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por Redução-Difusão Calciotérmica", Anais do 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro, São Paulo, 1990, pp. 392-95.
- [5] Guilherme, E. da G., e Paschoal, J.O.A., "Estudo do Processo de Obtenção da Liga Magnética $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por Redução-Difusão (R/D) Calciotérmica", 47º Congresso Nacional da Associação Brasileira de Metais e Materiais, Belo Horizonte, Minas Gerais, V. 2, 1992, pp.219-32.
- [6] Guangfei, S., Jufan, C., Dahl, W., Klaar, H.J., e Burchard, W.G., "The Syntesis of Nd-Fe-B-Co by Reduction-Diffusion and its Magnetic Properties", J. Appl. Phys., V. 64 (10), 1988, pp. 5519-21.



a)



b)

Figura 3- Micrografia da liga de Nd-Fe-B obtida nas condições do experimento 2:

- a) Microscopia ótica sem luz polarizada com as fases: A-fase ϕ e B-fase rica em neodímio;
- b) Microscopia ótica com luz polarizada.



Figura 4- Microscopia eletrônica de varredura da liga obtida segundo as condições do experimento 2.

- [7] Chen, C.J., Liu, T.Y., Hung, Y.C., Lin, C.H., Chen, S.H., e Wu, C.D., "Effect of CaCl_2 and NdCl_3 on the Manufacturing of Nd-Fe-B by Reduction-Diffusion Process", J. Appl. Phys., V. 69 (8), 1991, pp. 5501-03.
- [8] Liu, T.Y., Chen, C.J., Lin, C.H., e Chang, W.C., "Effect of NdF_3 and NdCl_3 Substitution for Nd_2O_3 on the Reduction-Diffusion Process of Nd-Fe-B Powders", J. Appl. Phys., V. 70 (10), 1991, pp. 6612-14.

SUMMARY

In this work the effect of substitution of neodymium trichloride (NdCl_3) for neodymium oxide (Nd_2O_3) on the reduction-diffusion (R/D) process and the changes in the particle features of magnetic alloy has been investigated.

Reduction-diffusion treatments at 950°C for 3 hours with 20% excess content NdCl_3 and 50% excess content Ca gave the best results (experiment 2).