

PTC 1987 TC
Separate
OK

II Seminário sobre Materiais Magnéticos

São Paulo, 10 e 11 de Abril de 1989

Obtenção de Ligas Magnéticas à Base de Terras Raras-Metals de transição (4f-3d) por Redução Calcio-térmica

J.O.A.Paschoal, L.F.C.P.Lima, R.N.Faria, D.Monzani, H.Takiishi, S.H.R.Caldas,
E.G.Guilherme, P.A.Carvalho e M.T.Acevedo

*Departamento de Metalurgia Nuclear
Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN/SP)*

RESUMO

Este trabalho estuda as etapas de preparação de pós das ligas Sm-Co e Nd-Fe-B. Estas etapas foram desenvolvidas e otimizadas como parte do Programa de Imãs Permanentes do IPEN, que tem por objetivo a obtenção de magnetos de alto produto de energia ($B \times H$).

ABM

Associação Brasileira de Metais

(Reconhecida de utilidade pública pelos Decretos nº 16.069 de 16-8-79 da Prefeitura de São Paulo, nº 38.694 de 6-7-1961 do Governo de São Paulo e nº 56.011 de 17-11-1964 do Governo Federal)

RUA Antonio Comparato, 218 - 04605 - São Paulo - SP
CAIXA POSTAL 42081 - TEL. (011) 531-5333 - TELEX 1157116
FAX (011) 240.4273

9726

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho corresponde à primeira etapa do Programa de Desenvolvimento de Imãs Permanentes, que, associado ao Programa de Separação de Óxidos de Terras Raras (T.R.) visa a produção de magnetos permanentes com alto produto de energia, com bases tecnológicas e insumos totalmente nacionais.

Descreve-se a etapa referente à preparação das ligas magnéticas de Sm-Co e Nd-Fe-B e o estudo de suas fases. Em decorrência da disponibilidade de óxidos de T.R. em nossos laboratórios, escolheu-se o processo de Redução-Difusão Calciotérmica (R/D) para a produção das ligas. Este já vem sendo utilizado há algum tempo na preparação das ligas de Samário e recentemente tem sido aplicado às ligas de Neodímio.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as ligas foram preparadas pelo processo R/D [1,2,3], cujo fluxograma está apresentado na figura 1. Utilizou-se retortas de aço inoxidável e o aquecimento foi realizado com forno resistivo. Com este sistema foi possível trabalhar em temperaturas de até 1423 K em vácuo ou atmosfera de gás inerte. Utilizou-se matérias-primas nacionais e importadas com grau de pureza entre 95 e 99%.

Produziu-se a liga SmCo_5 utilizando o processo R/D nas condições estabelecidas por R.E. Cech [1]. Posteriormente preparou-se o intermetálico Sm_2Co_7 , para ser utilizado como aditivo da liga SmCo_5 . Paralelamente obteve-se as ligas $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ nas condições indicadas por C. Herget [4], pelo processo R/D e de co-redução.

Para a caracterização das fases presentes nas ligas utilizou-se difração de Raios-X com radiação Cr-K $_{\alpha}$. Um arranjo apropriado de fendas e dos amplificadores operacionais permitiu detectar fases com teores menores do que 5%. A análise química quantitativa foi feita por espectroscopia de plasma.

Análises por fluorescência de raios-X foram feitas em algumas amostras para checagem dos resultados. Visando melhorar a pre

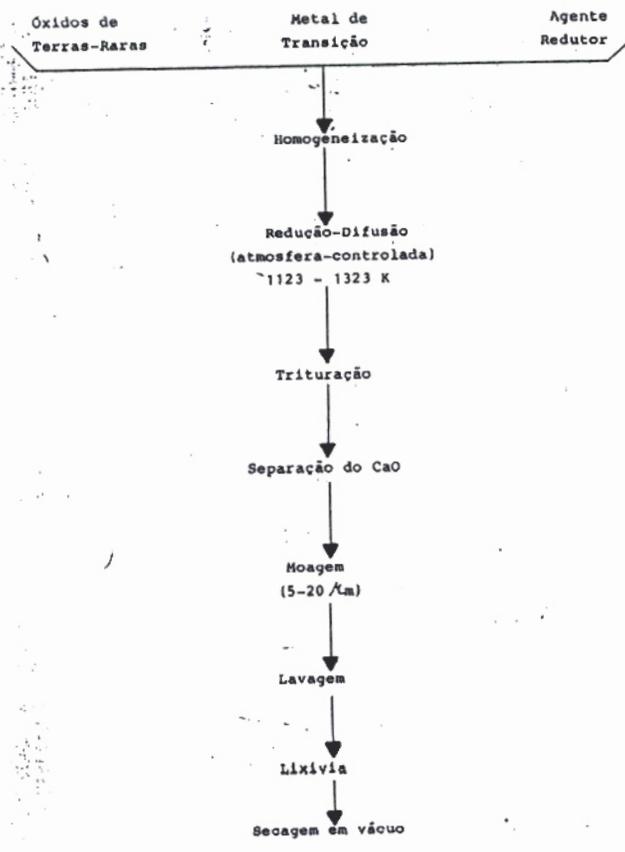


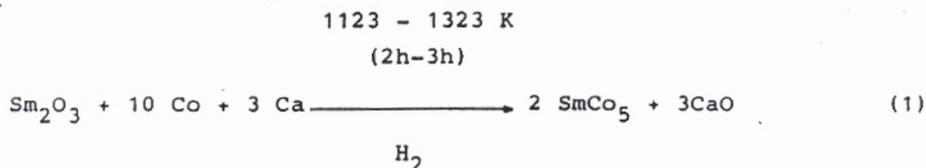
FIGURA 1 - Fluxograma do Processo R/D.

cisão está sendo implantado um método quantitativo de análise que permitirá obter precisões em torno de 1%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Liga Sm-Co.

Com o processo R/D é possível obter os intermetálicos de Sm-Co, por meio do balanceamento estequiométrico apropriado da reação (1). Para as ligas SmCo_5 , Sm_2Co_7 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, os resultados foram reprodutivos, necessitando apenas da otimização das variáveis do processo para cada intermetálico. A equação geral deste processo é:



Para obtenção dos imãs permanentes de Sm-Co, é necessária uma hiperestequiometria em relação ao Sm, devido às perdas deste elemento durante o processamento. O ajuste da composição pode ser feito antes da reação (1) ou acrescentando o aditivo Sm_2Co_7 após a formação da liga.

Observando o difratograma do pó de SmCo_5 (Alfa Products) considerado como padrão, na figura 2, verificou-se que este apresenta os picos correspondentes às fases SmCo_5 e Sm_2Co_7 . Com a otimização das etapas de moagem e sinterização, e considerando a respectiva perda de Sm, pode-se obter magnetos que apresentam unicamente a fase magnética dura (SmCo_5).

Partindo-se da rota na qual o pó da liga não necessita de um posterior ajuste da composição, preparou-se o intermetálico SmCo_5 em bateladas de até 0,5 kg. Analisando o difratograma na figura 3, nota-se a presença das mesmas fases existentes no pó importado.

A outra rota, que utiliza o aditivo Sm_2Co_7 , também foi seguida, e os resultados estão apresentados no difratograma da figura 4.

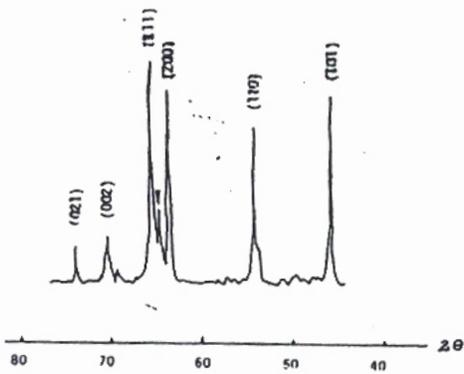


FIGURA 2 - Difratoograma SmCo_5 padrão do pó.

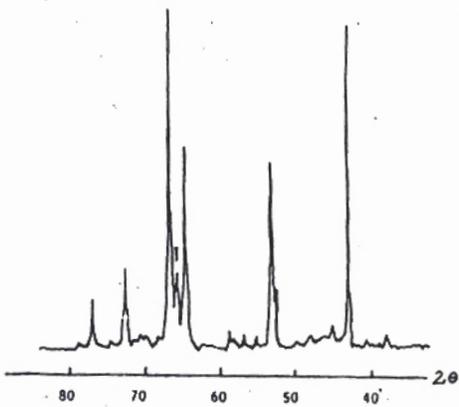


FIGURA 3 - Difratoograma da liga SmCo_5 com a presença da fase SmCo_3 (indicada por v).

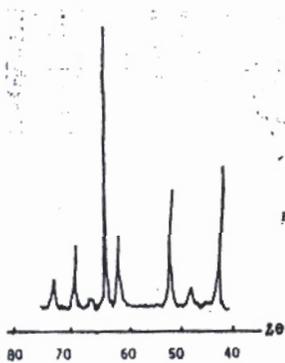


FIGURA 4 - Difratoograma da liga estequiométrica SmCo_5 .

No que concerne ao aditivo Sm_2Co_7 , os difratogramas do fabricado e do padrão (Alfa Products), figuras 5 e 6, respectivamente, mostram resultados comparáveis.

Estes pós foram analisados por espectroscopia de plasma e os resultados apresentam valores próximos aos teóricos [5], como pode ser visto na Tabela I.

TABELA I - Porcentagem de Sm e de Co nas ligas SmCo_5 .

AMOSTRA	%Sm	%Co
01*	34	62
02	32	67
03	31	69
Teórico	34	66

* A amostra 1 é uma liga hiperestequiométrica.

A caracterização dos pós foi complementada com a medida do tamanho médio de partículas. O aparelho utilizado para este fim foi um "Fisher Sub-Sizer". Obteve-se partículas com diâmetros médios entre 3 e 15 μm , sendo que a moagem por moinho de prato vibratório se mostrou mais eficiente do que a moagem por moinho vibratório.

A fim de verificar o comportamento destas ligas durante a sinterização, foram obtidas algumas pastilhas. O difratograma da figura 7, obtido com a pastilha na qual foi utilizado o pó de uma liga hiperestequiométrica, mostra a existência da fase SmCo_5 . Este resultado pode ser comparado ao do ímã padrão (VACOMAX 170), apresentado na figura 8.

3.2. Liga Nd-Fe-B.

A partir da experiência adquirida na produção das ligas Sm-Co pelo processo R/D, foi adotado o mesmo método para as ligas Nd-Fe-B [6], utilizando-se o óxido de neodímio (Nd_2O_3).

O processo inicial baseou-se na equação descrita abaixo:

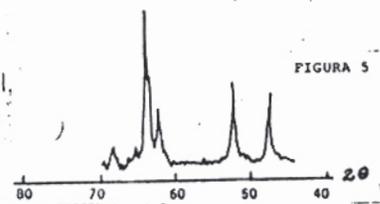


FIGURA 5 - Difratoograma da liga Sm_2Co_7 produzida em nosso laboratório.

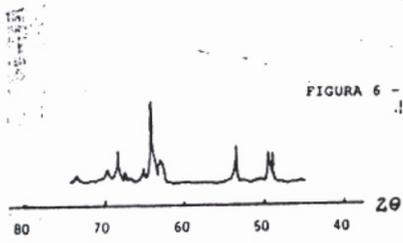


FIGURA 6 - Difratoograma da liga Sm_2Co_7 padrão do pó importado.

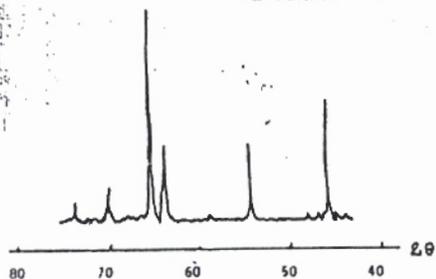


FIGURA 7 - Difratoograma da liga SmCo_5 sinterizado.

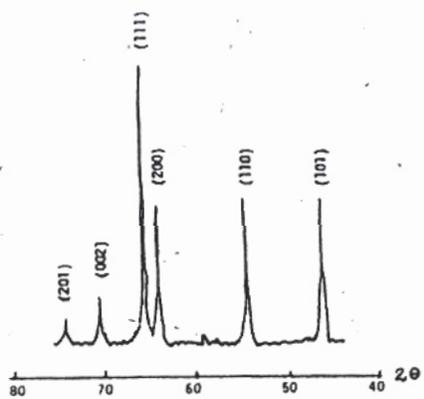
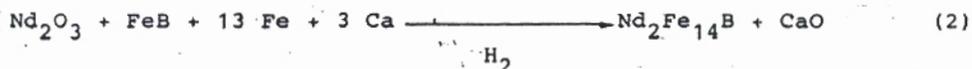


FIGURA 8 - Difratoograma SmCo_5 padrão sinterizado.

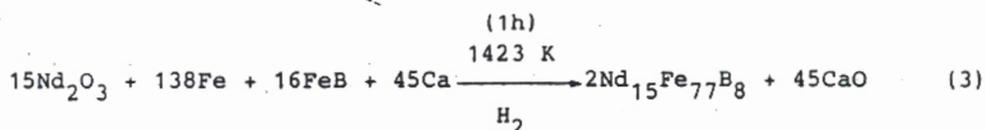
(2 - 4h)

1323 - 1423 K



Nas primeiras experiências, apesar do pó obtido mostrar a presença da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a fase α -Fe aparecia como constituinte principal, como pode ser observado no difratograma da figura 9.

Esta fase pode ser suprimida trabalhando-se com excesso de neodímio na reação, visando obter uma composição final $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, segundo a equação [4]:



O ajuste adequado dos parâmetros de processo para essa reação, dentre os quais pode-se destacar o excesso de redutor (cálcio metálico), a temperatura e o tempo da reação, obtava-se um pó cujo difratograma e a composição química são semelhantes aos de uma amostra padrão (Neomax) conforme pode ser visto na Tabela II e na figura 10.

TABELA II - Porcentagem de Nd, Fe e B nas ligas Nd-Fe-B.

	Nd (%)	Fe (%)	B (%)
Padrão (Neomax)	32	63	2
Amostra 1 (via FeB)	31	57	2
Amostra 2 (via B_2O_3)	32	60	2
Valor Teórico	33	66	1

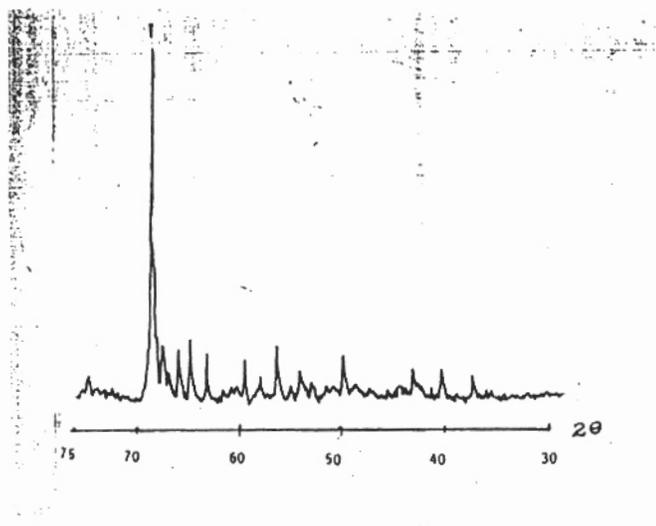


FIGURA 9 - Difratoograma da liga Nd-Fe-B com a presença da fase α -Fe (indicada por ∇).

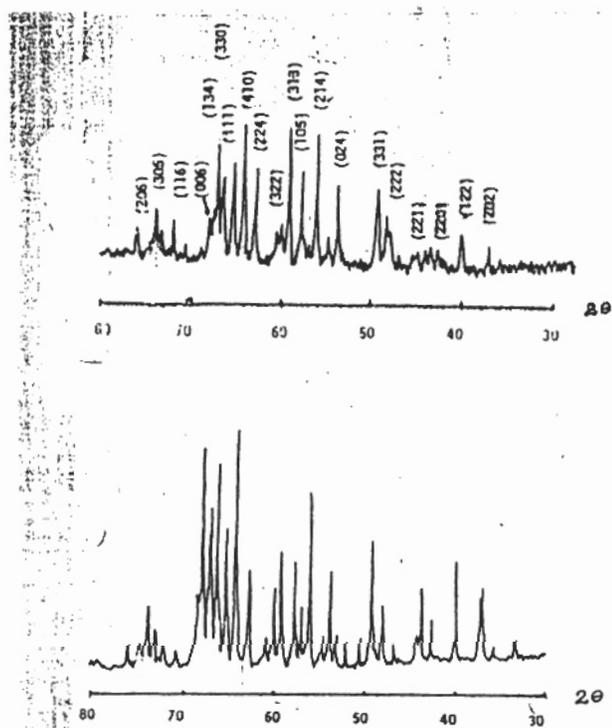


FIGURA 10 - a. Difratoograma da liga Nd-Fe-B padrão (importado).
b. Difratoograma da liga Nd-Fe-B nacional (via FeB).

A fim de verificar o comportamento desta liga foram realizadas algumas sinterizações. Os resultados evidenciaram a existência de outras fases (figura 11), o que não aconteceu com a liga Sm-Co.

Paralelamente a este, outro processo foi desenvolvido com a substituição do FeB comercial, de baixa pureza, por óxido de boro (B_2O_3). Esta via alternativa foi realizada segundo a reação:



O óxido de boro foi preparado em laboratório a partir do ácido bórico por desidratação [7].

Observou-se um melhor ajuste da composição química na liga obtida utilizando-se B_2O_3 , como pode ser notado na Tabela II.

Os difratogramas obtidos com esta liga apresentam picos alargados, provavelmente devido a distorções na rede cristalina, necessitando portanto de alguns ajustes de processo (figura 12).

4. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos com a liga Sm-Co completou-se a fase de ajuste de composição do intermetálico Sm-Co₅ a ser utilizado na fabricação dos imãs permanentes.

Quanto às ligas Nd-Fe-B, a presença de outras fases mostrou a necessidade de se melhorar algumas etapas do processo.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Dr. Silvestre Nazaré do Kernforschungszentrum (KFK) Karesruche, pelo pó de SmCo₅. Ao Dr. I. R. Harris University of Birmingham, Birmingham UK Department of Metallurgy and Materials, pelo fornecimento da amostra de Nd₁₅Fe₇₇B₈ (Neomax) - à Angela Regina Mattos de Castro pelo fornecimento do B_2O_3 - à Coordenadoria de Projetos Especiais pelo apoio à pesquisa.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Cech, R.E., "Rare earth intermetallic compounds by CaH_2 reduction-diffusion process", U.S. patent 3, 748, 193, July 24, (1973).
- [2] Cech, R.E. "Rare earth intermetallic compounds containing calcium", U.S. Patent 3, 826, 696, July 30, (1974).
- [3] Cech, R.E., "Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hydride reduction of oxides", J. Metals, 26(1974) 2, 32-35.
- [4] Herget, C., "Metallurgical ways alloys. Permanent Magnets from Co-Reduced Alloys NdFeB ". Eight International Workshop on Rare Earth Magnets and their applications, K. J. Strnat, Dayton, Ohio, USA, May (1985).
- [5] Nesbit, E.A., and Wernick, J.H., "Rare Earth Permanent Magnets", Academic Press, New York and London, (1973).
- [6] Boller, H. and Oesterreicher, H., "On the structure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ", Journal of the Less-Common Metals, 103, (1984) 45-47.
- [7] de Castro, A.R.M., e Paschoal, J.O.A., "Processo de Preparação de Carbetos de Boro", Patente nº 38706441, (1987).

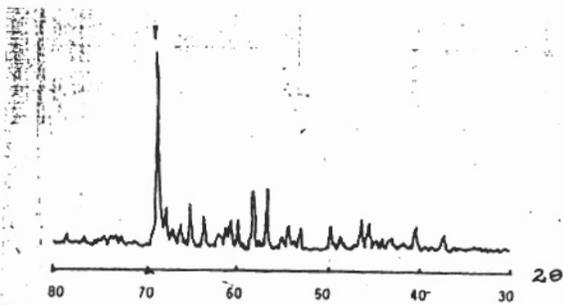


FIGURA 11 - Difratoograma da liga Nd-Fe-B sinterizada, com a presença da fase α - Fe (indicada por ∇).

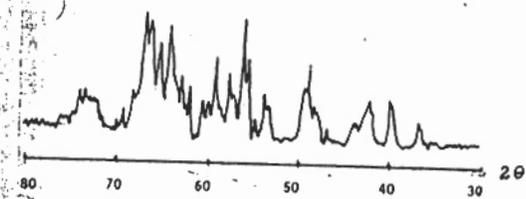


FIGURA 12 - Difratoograma da liga Nd-Fe-B via B_2O_3 .