

SÍNTESE DE NdFe₁₁Ti POR REDUÇÃO-DIFUSÃO PARA OBTENÇÃO DE ÍMÃS PERMANENTES NITRETADOS

Eneida da G. Guilherme⁽¹⁾ e Hercílio R. Rechenberg⁽²⁾
IPEN-CNEN/SP (1) e Instituto de Física da USP (2)

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência de alguns parâmetros no processo de redução-difusão calciotérmica (RDC) para a obtenção da liga NdFe₁₁Ti em forma particulada. Os melhores resultados foram obtidos para 3 horas de reação a 950°C, obtendo-se majoritariamente a fase NdFe₁₁Ti com pequenas quantidades de Fe-α e Fe₂Ti. Alguns experimentos preliminares de nitretação foram efetuados na faixa de 400 a 500°C, sem a moagem da liga.

INTRODUÇÃO

O interesse nas ligas RFe₁₁Ti, como um candidato em potencial para ímãs permanentes, ganhou um novo impulso com a descoberta de que suas propriedades magnéticas podem ser melhoradas com a absorção de nitrogênio [1,3]. Nos compostos do tipo R₂Fe₁₇ o nitrogênio intersticial propicia aumentos consideráveis na temperatura de Curie (T_c) devido à dilatação da rede cristalina, bem como na magnetização de saturação (M_s). Nos intermetálicos RFe₁₁Ti o mesmo efeito é observado[4]. Além disto, nestes compostos também ocorre a inversão da anisotropia magnetocristalina da terra rara, de tal modo que no intermetálico NdFe₁₁TiN_x é do tipo eixo-fácil, enquanto que no intermetálico NdFe₁₁Ti é do tipo plano-fácil, o oposto ocorrendo nas ligas de samário[1].

As ligas-mães a serem nitretadas são convencionalmente obtidas por fusão, seguida por homogeneização, tratamentos térmicos e pulverização por meios mecânicos. Um processo alternativo, designado por redução-difusão calciotérmica (RDC), consiste em se obter pó da liga-mãe numa única etapa, com um tamanho de partícula da ordem de 100µm. Recentemente, empregou-se este processo para a obtenção da liga Sm₂Fe₁₇ [5].

O processo RDC foi por nós utilizados para a obtenção de ligas Nd-Fe-B, com resultados muito promissores[6]. Por este motivo, resolvemos usar a experiência adquirida para a obtenção do pó da liga NdFe₁₁Ti. O cloreto de neodímio (NdCl₃) foi escolhido, pois apresenta um ponto de fusão (750°C) bem menor do que a do óxido de neodímio, garantindo assim que a reação de redução ocorra no estado líquido. Consequentemente, menores temperaturas e menores tempos serão necessários para a formação da liga[7].

Os ímãs permanentes, geralmente são polifásicos, e a fase magnética dura, responsável pelas boas propriedades magnéticas, deve ser majoritária. Por isto, fases magnéticas moles como Fe-α e impurezas devem ser evitadas, uma vez que agem como centros de domínios

reversos degradando as propriedades magnéticas. Neste sentido, estudamos a influência de algumas variáveis de processo afim de minimizar a presença de impurezas na liga NdFe₁₁Ti. Além disto, a melhor liga foi submetida a tratamentos de nitrogenação objetivando-se estudar o comportamento do pó obtido por RDC. Os pós submetidos a nitretação não foram moídos e apresentam um tamanho médio de partícula de 75µm.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias-primas, na forma particulada, empregadas neste trabalho foram NdCl₃, Fe e Ti, todos de alto grau de pureza (99,9%). O cálcio metálico (99%), na forma de grânulos e com um tamanho médio de 6 mesh, foi cominuído para aumentar o rendimento da reação. Utilizou-se excessos de 50% de cálcio e 20% de NdCl₃.

Após a pesagem, os pós foram homogeneizados por 3 horas em um misturador mecânico. O produto foi introduzido em um cadinho de aço inoxidável, em camadas alternadas com o agente redutor. O conjunto, cadinho e retorta, foi inserido em forno resistivo e aquecido lentamente até 400°C sob vácuo, de forma a eliminar as impurezas voláteis. A reação de redução-difusão realizou-se em temperaturas de 900 a 1000°C em atmosfera de argônio ultrapuro.

O compactado reagido, após o resfriamento, foi lavado em água deionizada para remover o CaCl₂ formado e submetido a uma lixívia ácida. Em seguida, o pó foi secado a vácuo.

As análises de difração de raios-x foram feitas com radiação CrKα. Os espectros Mössbauer foram feitos utilizando uma fonte de ⁵⁷Co(Rh). A distribuição granulométrica de partículas foi medida por espalhamento laser. As análises termomagnéticas (ATM) foram feitas em um magnetômetro de amostra vibrante num campo de 1KOe. As análises termogravimétricas (ATG) foram feitas em atmosfera de N₂ com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Adicionalmente, experimentos de nitrogenação

foram realizados à temperaturas de 400 a 500°C por tempos de 2 a 4 horas, tanto em atmosfera parada de N₂, a pressão de 0,2MPa N₂, como em atmosfera de fluxo. A concentração final de nitrogênio foi determinada pelo aumento de massa da amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização da Liga. Após testes preliminares, utilizou-se a temperatura de 950°C pelos bons resultados obtidos. Na figura 1 pode-se observar os difratogramas de raios x das amostras obtidas após 3 e 4 horas de reação. Devido à similaridade, concluiu-se que 3 horas de reação são suficientes para a obtenção de ligas de NdFe₁₁Ti com boas características. A liga é formada majoritariamente, pela fase de estrutura tetragonal do tipo ThMn₁₂, também conhecida por fase 1:12, e por pequenas quantidades de Fe-α e de Fe₂Ti.

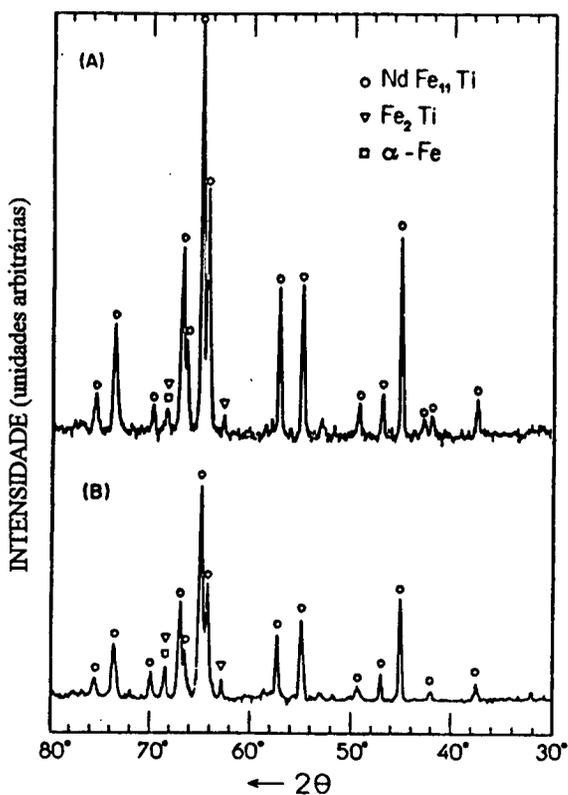


Figura 1. Difratogramas de raios-x dos pós de NdFe₁₁Ti obtidos por RDC: (a) 3 horas e (b) 4 horas de reação.

Conforme pode ser visto na figura 2 a análise termomagnética (ATM) confirma o resultado anterior. A magnetização do pó de NdFe₁₁Ti preparado a 950°C por 3 horas foi medida em função da temperatura sob um campo de 1KOe. As inflexões a 145°C (T₁) e a 290°C (T₂) indicam a temperatura de Curie de duas fases magnéticas,

que podem ser identificadas como Fe₂Ti e NdFe₁₁Ti. As fases de Laves Fe₂+Ti_{1-x} apresentam uma faixa de estequiometria, sendo ferromagnéticas aquelas que apresentam ferro em excesso e o Tc=145°C deve corresponder ao composto Fe_{2,15}Ti_{0,85}[8]. Por outro lado, o intermetálico NdFe₁₁Ti apresenta Tc=274°C[9], o qual é consistente com os nossos dados. A magnetização residual observada após T₂ é devida à presença de Fe-α.

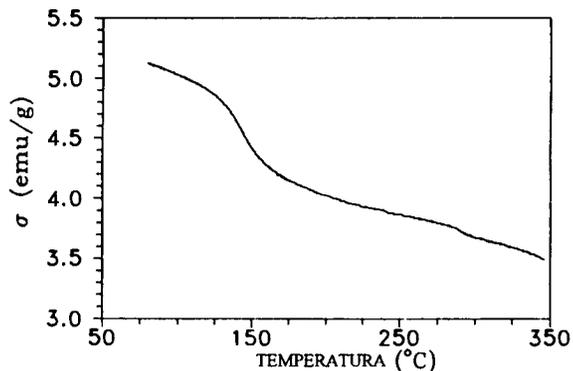


Figura 2. Magnetização do pó de NdFe₁₁Ti em função da temperatura (H_{app}=1kOe).

Na figura 3 pode-se observar a distribuição granulométrica da amostra tratada a 950°C por 3 horas. O tamanho médio de partícula é de 75μm.

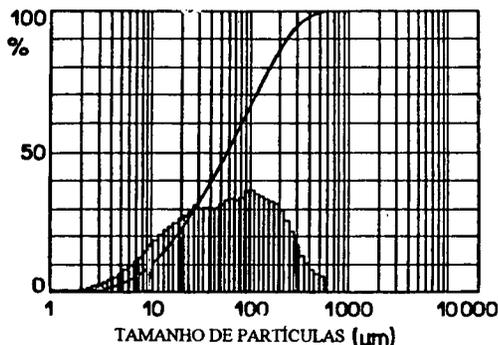


Figura 3. Distribuição granulométrica do pó de NdFe₁₁Ti obtido por RDC.

Na figura 4 pode-se observar o espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra tratada a 950°C por 3 horas. Esse espectro foi ajustado com três sextetos magnéticos correspondente aos três sítios do Fe na estrutura NdFe₁₁Ti, além de um sexteto para o Fe-α e um dubleto. A quantidade de Fe-α presente não é superior a 1,5% da absorção total. Por outro lado, o dubleto tem uma intensidade de 13,5%. Este dubleto pode ser resultado de um sexteto originário da fase Fe₂Ti.

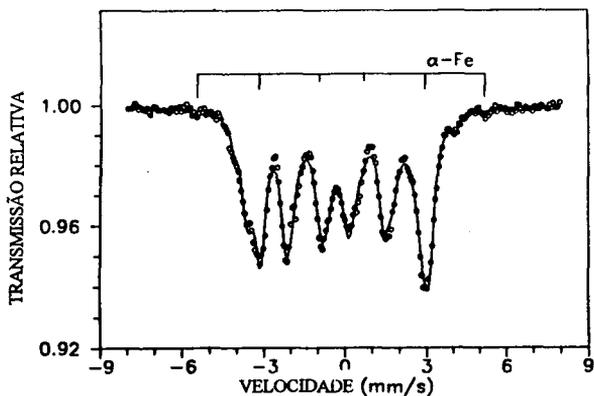


Figura 4. Espectro Mössbauer do pó $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ medido a temperatura ambiente.

Caracterização da liga nitretada. Os experimentos referentes ao estudo de nitrogenação do intermetálico $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, obtidos por RDC, foram realizados sem a prévia moagem do pó.

A figura 5 mostra a curva de ATG de uma amostra de $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ sob atmosfera de nitrogênio. Observa-se que a absorção de N_2 inicia-se a 310°C . Este resultado é similar ao obtido por Akayama et al.[10] para uma amostra de $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ obtida por fusão e com um tamanho médio de partícula de $20\mu\text{m}$.

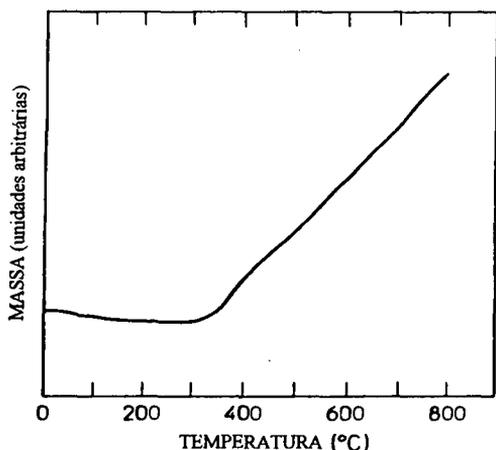


Figura 5. Curva da análise termogravimétrica do pó $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ em atmosfera de N_2 .

Nesta etapa foram estudadas várias condições de nitretação da liga. Inicialmente, analisamos a absorção de nitrogênio do pó obtido por RDC em atmosfera parada e em fluxo. Os resultados mais promissores foram os obtidos em atmosfera em fluxo, devido à menor presença de $\text{Fe-}\alpha$ no pó nitretado.

Na figura 6 pode-se observar os difratogramas de raios-x de amostras sem nitrogênio e nitretadas por 2 horas a 400°C e 450°C . As quantidades de átomos/fórmula de nitrogênio absorvidas foram 0,52 e 1,23 unidades de átomos/fórmula, respectivamente. Concomitantemente a absorção de nitrogênio tem-se o aumento da fração de $\text{Fe-}\alpha$ presente na liga. Este efeito é ainda maior à temperatura de 450°C . No espectro Mössbauer também observa-se fortes linhas de $\text{Fe-}\alpha$ presente nas ligas nitretadas (não mostrado).

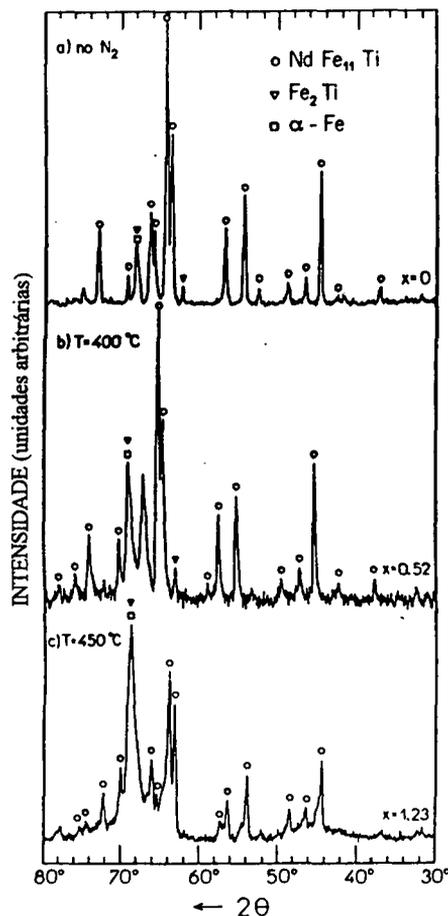


Figura 6. Difratogramas de raios-x do pó $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$: (a) sem nitretação, (b) com 2 horas a 400°C e (c) 4 horas a 450°C .

Na figura 7 pode-se observar os difratogramas de raios-x de amostras de $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ tratadas a 400°C por 2, 3, 4 horas em atmosfera de nitrogênio. Nota-se que a quantidade de nitrogênio absorvido e a fração de $\text{Fe-}\alpha$ aumentaram com o tempo de nitretação. Isto indica que menores temperaturas de nitrogenação devem ser empregadas para evitar o aumento de $\text{Fe-}\alpha$ na liga e a subsequente decomposição do intermetálico.

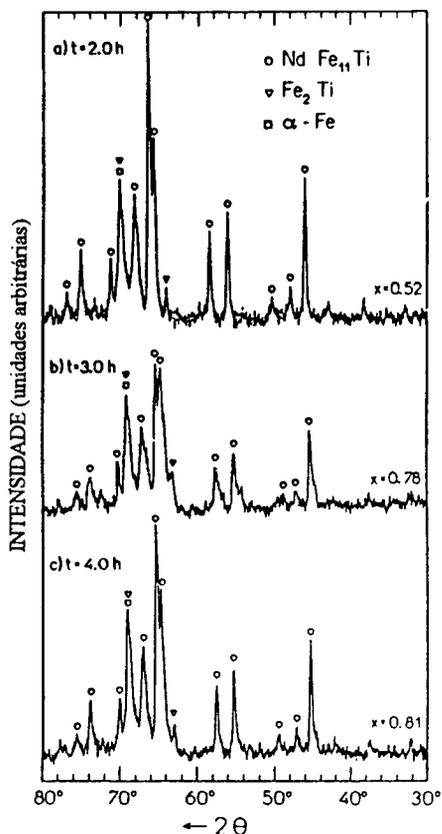


Figura 7. Difratomogramas de raios-x do pó $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ submetido a nitretação a 400°C por: (a) 2 horas, (b) 3 horas e (c) 4 horas.

CONCLUSÕES

Neste trabalho mostramos que a liga $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ pode ser obtida pelo processo de redução-difusão calcio térmica (RDC), partindo-se do cloreto de neodímio, já na forma particulada. A quantidade de átomos de Fe na forma de $\text{Fe-}\alpha$ presente na liga é da ordem de 2%. Enquanto que a quantidade da fase Fe_2Ti é aparentemente maior.

O pó da liga-mãe obtido por RDC pode facilmente absorver nitrogênio a temperaturas próximas de 400°C , e neste sentido, ímãs permanentes de $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_x$ podem ser desenvolvidos.

No presente estágio, dois grandes obstáculos precisam ser ultrapassados, sendo eles; a presença da fase magneticamente mole Fe_2Ti na liga-mãe, e a fácil decomposição da liga em $\text{Fe-}\alpha$ e nitreto de neodímio durante a etapa de nitretação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado, e à FAPESP e à FINEP para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] YANG, Y. C.; ZHANG, X. D.; PAN, Q. e GE, S. L., Solid St. Commun., v.78, n.4, p.317-320, 1991.
- [2] YANG, Y. C.; ZHANG, X. D.; GE, S. L.; PAN, Q.; KONG, L. S. e LI, H., J. Appl. Phys., v.70, n.10, p. 6001-6003, 1991.
- [3] COEY, J. M. D.; SUN, H. e HURLEY, D. P. D., J. Magn. Mater., v.101, p. 310-316, 1991.
- [4] COEY, J. M. D. e SUN, H., J. Magn. Mater., v.87, L.251-254, 1990.
- [5] LIU, T. Y.; CHANG, W. C.; CHEN, C. J.; CHU, T. Y. e WU, C. D., IEEE Trans. Magn., v.28, n.5, p.2593-2595, 1992.
- [6] GUILHERME, E. G., Dissertação de Mestrado, 1992 (não publicada).
- [7] GUILHERME, E. G.; PASCHOAL, J. O. P. e RECHENBERG, H. R., Hyperfine Int., v.83, p.395-398, 1994.
- [8] BRÜCKER, W.; KLEINSTÜCK, K.; PERTHEL R. e SCHULZE, G. E. R., Phys. Sol., v.29, p. 211-216, 1968.
- [9] HU, B. P.; LI, H. S.; GAVIGAN, J. P. e COEY, J. M. D., J. Phys.: Condens. Mater, v.1, n.4, p.755-770, 1989.
- [10] AKAYAMA, M.; FUJII, H.; YAMAMOTO, K. e TATAMI, K., J. Magn. Mater., v.130, p.99-107, 1994.

SUMMARY

In this work we have examined the effect of various processing variables on the $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ phase formation by reduction-diffusion calciothermic process. The best results were obtained for 3 hours treatment at 950°C , yielding a $\sim 75\mu\text{m}$ powder containing the $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ phase plus small amounts of $\alpha\text{-Fe}$ and Fe_2Ti . Preliminary nitrogen absorption experiments have been done, without any further powder size reduction, at temperatures between 400 and 500°C .