



## **Caracterização de ímãs neodímio-ferro-boro de discos rígidos (HDs)**

**Daniel Dotto München<sup>1</sup>, Hugo Marcelo Veit<sup>2</sup>, Guido Buch Ruschel<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (danieldotto@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (hugo.veit@ufrgs.br)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (guido.ruschel@hotmail.com)

### **Resumo**

Os ímãs permanentes de metais terras raras possuem características magnéticas em destaque, tais como produto magnético máximo e magnetização de saturação, tornando-os indispensáveis em aplicações tecnológicas do mundo atual. Entre as aplicações, os ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) são utilizados em *hard disk drives* (HDs) de desktops e laptops como força motriz na leitura dos dados armazenados. Este trabalho desenvolveu o estudo da caracterização dos ímãs dos HDs comerciais a fim de estabelecer uma rota tecnológica de reciclagem para os metais terras raras. A partir da coleta e desmontagem dos HDs de laptops e desktops, cujo ímã representa menos de 3% da massa total para ambos, procedeu-se com a desmagnetização, a qual se mostrou eficiente em temperatura de 312 °C. Em seguida o ímã foi cominuído e analisado através de difração de raios-X (DRX), apresentando a fase tetragonal Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B como constituinte dominante das amostras. Também foi realizada análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), cuja composição do ímã revelou em média 37% em massa de neodímio e 42% em massa de ferro, entre outros elementos químicos. Concluiu-se que os ímãs de desktop e laptop apresentam características semelhantes, tanto na composição química quanto na microestrutura, sendo a fase dominante a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

Palavras-chave: Ímã, Terras raras, Neodímio.

Área Temática: Resíduos Sólidos

## **Characterization of neodymium-iron-boron magnets from hard disk drives (HDs)**

### **Abstract**

*Permanent magnets of rare earth metals have magnetic characteristics highlighted, such as maximum magnetic product and saturation magnetization, making them essential in technological applications nowadays. Among the uses, the neodymium-iron-boron (NdFeB) magnets are used in desktops and laptops hard disk drives (HDs) as driving force in reading the stored data. This work developed the study of characterization of commercial magnets in order to draw a technological recycling route for rare earth metals. From the collection and disassembly of laptops and desktops hard drives, in which the magnet represents less than 3% of the total mass for both, a demagnetization process was proceeded, which was efficient at the temperature of 312 °C. Then, the magnet was comminuted and analyzed by X-ray diffraction (XRD), showing the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B tetragonal phase as the dominant constituent of the samples. It was also carried out analysis in a scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), in which magnet composition showed an average of 37% by weight of neodymium and 42% by weight of iron, among other chemicals. It was concluded that the desktop and laptop magnets have similar characteristics in the chemical composition, microstructure and the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase.*

*Key words: Magnet, Rare earth, Neodymium*

*Theme Area: Solid Waste*



## 1 Introdução

Entre 30 e 50 milhões de toneladas de equipamentos eletroeletrônicos são descartados todos os anos no mundo, gerando desperdícios e potenciais problemas ambientais devido às suas composições, que geralmente apresentam materiais valiosos e perigosos. Um dos eletroeletrônicos mais utilizados é o computador, que contém além de placas de circuito impresso, telas de LCD/LED, carcaças de aço/alumínio e diversos componentes poliméricos, os *hard disk drives* (HDS), cuja função é o armazenamento de dados. Com o tempo de vida útil diminuindo, os computadores, e consequentemente seus HDS, tornam-se resíduos que, em 2014, somaram 32 mil toneladas de unidades com projeção de alcançar 52 mil toneladas em 2020 (CUCCHIELLA et al., 2015).

No início da década de noventa, os discos rígidos (HDS) de computadores comerciais chegaram a marca de 40 *megabytes* de capacidade de armazenamento de dados. Atualmente esta capacidade já está acima de 1 *terabyte*, o que exigiu diversos avanços tanto em termos de *software* quanto de *hardware*. Um destes avanços ocorreu no motor, que é chamado de “*voice coil*”, o qual consiste em um braço que se movimenta sobre o disco através de atração e repulsão magnética utilizando um par de ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) como força motriz. Este motor deve ser rápido e capaz de ler as informações de forma precisa.

Neste contexto, os ímãs de NdFeB surgiram na década de oitenta e fazem parte da terceira geração de ímãs permanentes. Da primeira geração fazem parte os ímãs de terras raras e cobalto na proporção atômica 1:5, tendo como exemplo mais comum  $\text{SmCo}_5$ . Na segunda geração, os ímãs de terras raras e cobalto sofreram alterações nas propriedades e adquiriram a proporção atômica 2:17, tendo como exemplo  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . A principal mudança que caracterizou a terceira geração foi a estrutura cristalina, que passou de hexagonal e romboédrica para tetragonal (PAN, 2013). Sendo assim, os ímãs permanentes de NdFeB são compostos normalmente por uma fase primária,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  de estrutura tetragonal, uma fase rica em boro de fração volumétrica pequena,  $\text{NdFe}_4\text{B}_4$ , e uma fase rica em neodímio (XIN et al., 2013). Além de presentes nos HDS, eles são encontrados também em outros dispositivos eletrônicos, como fones de ouvido e alto-falantes de celulares, e equipamentos de ressonância magnética.

Com custo inferior aos ímãs de NdFeB, os ímãs de ferrite apresentam maior estabilidade térmica, em torno de 450 °C de temperatura de Curie, e resistência à corrosão, o que satisfaz a maioria das aplicações. Porém, ao comparar as propriedades magnéticas, os ímãs de ferrite apresentam magnetização de saturação na ordem de 4 kG e produto magnético máximo de 3,5 MGOe, enquanto os ímãs de NdFeB apresentam magnetização de saturação elevada, aproximadamente 15 kG (EMURA, 1999), e produto magnético máximo em torno de 55,78 MGOe, que é o maior conhecido entre ímãs (PAN, 2013). E a temperatura de Curie, em torno de 312 °C, faz do ímã de NdFeB o menos resistente às altas temperaturas, já que apresenta o menor valor entre os ímãs permanentes.

Em relação à composição química, além de ferro, boro e também cobalto, o diferencial destes ímãs são os metais terras raras: Neodímio (Nd), Praseodímio (Pr) e Disprósio (Dy). Estes elementos químicos pertencem à série dos lantanídeos, dos números atômicos 56 ao 72, além do ítrio e escândio. Apesar do nome, os terras raras são abundantes na crosta terrestre. Há reservas de metais terras raras em 34 países, especialmente na China que se destaca atualmente em exploração, produção e exportação (ZHANHENG, 2011).

Os minerais que contêm os terras raras são vários, porém três destacam-se em função da viabilidade de processamento: bastnasita, monazita e xenotímio. Uma comparação dos teores de neodímio, disprósio e praseodímio nestes minerais e nos ímãs permanentes está resumida na Tabela 1. Assim como os minerais, os ímãs de NdFeB apresentam variabilidade elevada em sua composição, em função do tamanho, ano de fabricação e empresa produtora.



Tabela 1 – Teor de metais terras raras nos minerais e no ímã

	Pr (%)	Nd (%)	Dy (%)
Bastnasita (Mountain Pass, EUA)	4,1	11,2	–
Bastnasita (Bayan Obo, China)	6,2	18,5	0,1
Monazita (Green Cove Spring, EUA)	5,0	17,5	0,9
Xenotímio (Lehat, Malásia)	0,5	1,6	8,3
Ímã permanente	3,83	25,3	2,66

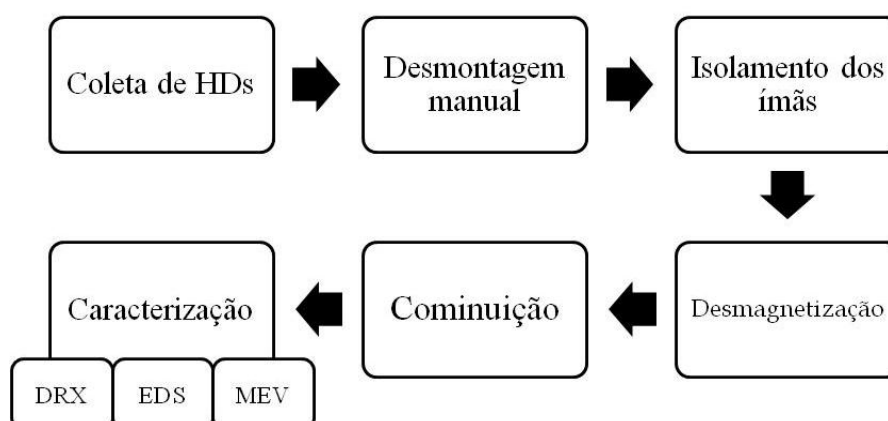
Fonte: adaptado de STUHLPFARRER et al. (2015) e JORDENS et al. (2012)

Este trabalho tem por objetivo caracterizar qualitativamente e quantitativamente ímãs de NdFeB visando potenciais rotas de reciclagem dos metais terras raras.

## 2 Metodologia

A Figura 1 apresenta um fluxograma do procedimento adotado neste trabalho. Os HDs de computadores desktops e laptops em final de ciclo de vida, que contém os ímãs de NdFeB, foram coletados de diversas empresas de informática através de doações. Após a desmontagem destes HDs, dez de desktops e dez de laptops, isolou-se o ímã de cada um e procedeu-se a desmagnetização de todos através de aquecimento em forno para laboratório Sanchis até 312 °C por 260 minutos. Na etapa seguinte, 98,16 g de ímãs foram cominuídos em moinho picador Retsch SM 300 com o uso de uma malha de 1 mm e rotação de 1500 rpm. Para realizar a caracterização qualitativa foi utilizado um difratômetro de raios-X Siemens D500, onde a amostra já cominuída foi triturada manualmente até se obter a menor granulometria possível, abaixo de 0,25 mm. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phenom Pro-X foi utilizado para verificar a microestrutura dos ímãs. A análise quantitativa foi realizada em espectroscópio de energia dispersiva (EDS), que está acoplado ao MEV.

Figura 1 – Fluxograma do procedimento



## 3 Resultados

### 3.1 Relações mássicas

Os HDs de desktops e laptops, selecionados aleatoriamente, foram inicialmente avaliados quanto as suas massas. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos com as pesagens dos HDs e dos ímãs.

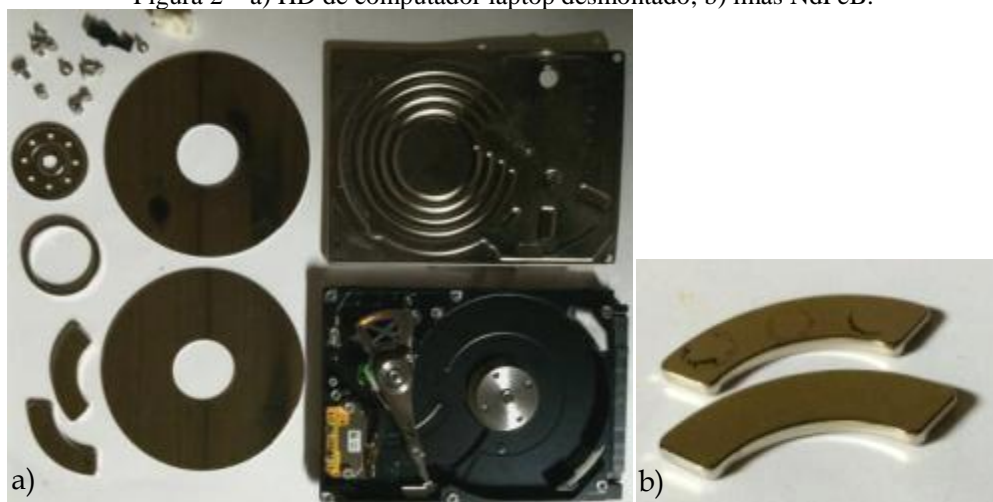


Tabela 2 – Massa dos ímãs e HDs

		Laptop	Desktop
HD	Máxima (g)	133,9	549,1
	Mínima (g)	94,2	370,0
	Média (g)	107,0	481,6
	Desvio Padrão (g)	15,1	60,0
Ímã	Máxima (g)	4,76	16,32
	Mínima (g)	2,49	3,13
	Média (g)	3,04	7,91
	Desvio Padrão (g)	0,68	5,03
	Razão ímã/HD (%)	2,84	1,64

A massa média dos HDs de desktops é cerca de 4,5 vezes maior que a massa média dos HDs de laptops. Ao comparar as massas médias dos ímãs, a diferença cai para 2,6 vezes. Tanto o desvio padrão dos HDs quanto dos ímãs de desktop apresentou valores elevados, 60,0 g e 5,03 g respectivamente, demonstrando uma variabilidade de massas maior na amostra selecionada. Enquanto que o maior ímã de desktop encontrado apresentou 16,32 g, o maior ímã de laptop possui apenas 4,76 g. Este fato está ligado ao surgimento anterior dos desktops, que percorreram uma linha de evolução maior que os laptops. Também em termos de média, a massa dos ímãs corresponde a 1,64% e 2,84% da massa dos HDs de desktops e laptops, respectivamente, o que torna um HD de laptop mais interessante do ponto de vista da reciclagem. O tamanho dos ímãs apresentou redução significativa na espessura, comparando-se amostras de laptop e desktop, pouco alterando-se no comprimento e formato. A Figura 2 apresenta um HD de laptop desmontado e um par de ímãs de NdFeB.

Figura 2 – a) HD de computador laptop desmontado; b) ímãs NdFeB.



### 3.2 Desmagnetização

Os ímãs foram completamente desmagnetizados após o processo de aquecimento no forno, comprovando que a temperatura de Curie do ímã NdFeB é 312°C.

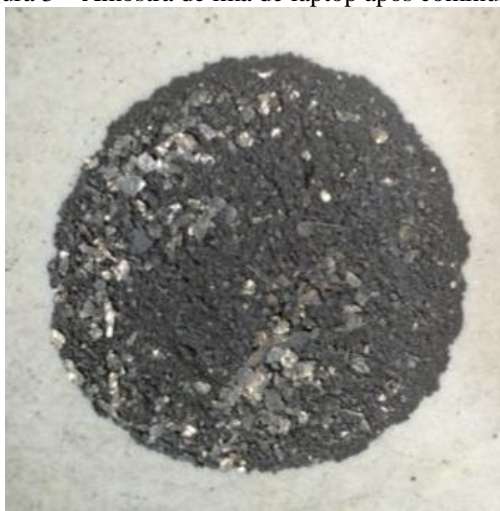
A perda de massa dos ímãs neste procedimento não foi significativa, em torno de 2,33% para desktops e 1,45% para laptops. Esta perda está associada principalmente à oxidação de componentes, em especial a fase rica em neodímio, que possui um potencial padrão de oxidação elevado, de -2,2V a -2,5V (SCHULTZ et. al, 1999)

### 3.3 Cominuição



A Figura 3 apresenta uma amostra após a cominuição. Percebe-se uma granulometria heterogênea, apresentando uma visível distinção entre a camada que reveste o ímã (liga de níquel e cobre), pontos claros, e o ímã em si, escuro. Foram cominuídas 98,16 g de ímã, entre laptop e desktop, cujas perdas alcançaram 21,6%. Devido ao caráter quebradiço característico do ímã, um pó muito fino é formado, aderindo às paredes do moinho, dificultando a remoção e consequentemente causando perda de material.

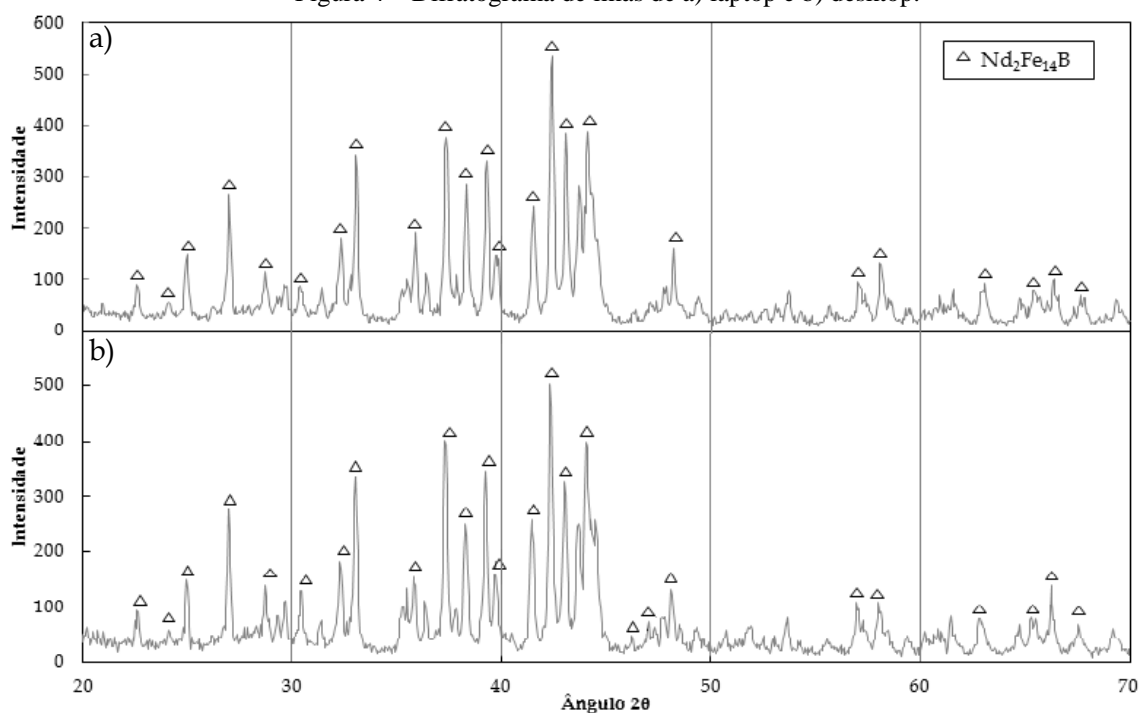
Figura 3 – Amostra de ímã de laptop após cominuição



### 3.4 Difração de Raios X

O difratograma das amostras de ímãs de laptop e desktop apresentaram picos para a fase tetragonal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  de acordo com a Figura 4. Ambas as amostras apresentaram 90% dos picos de acordo com a fase padrão. Os outros picos estão relacionados a impurezas e ruído.

Figura 4 – Difratograma de ímãs de a) laptop e b) desktop.



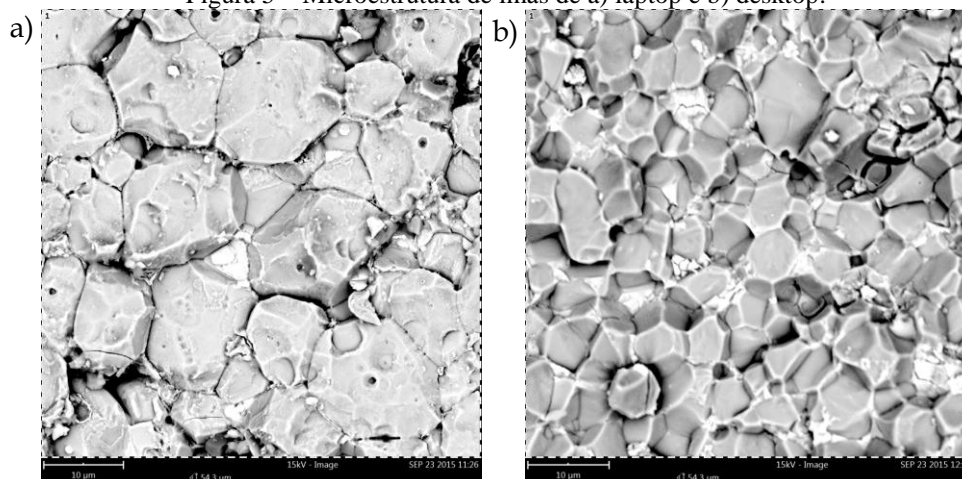




### 3.5 MEV/EDS

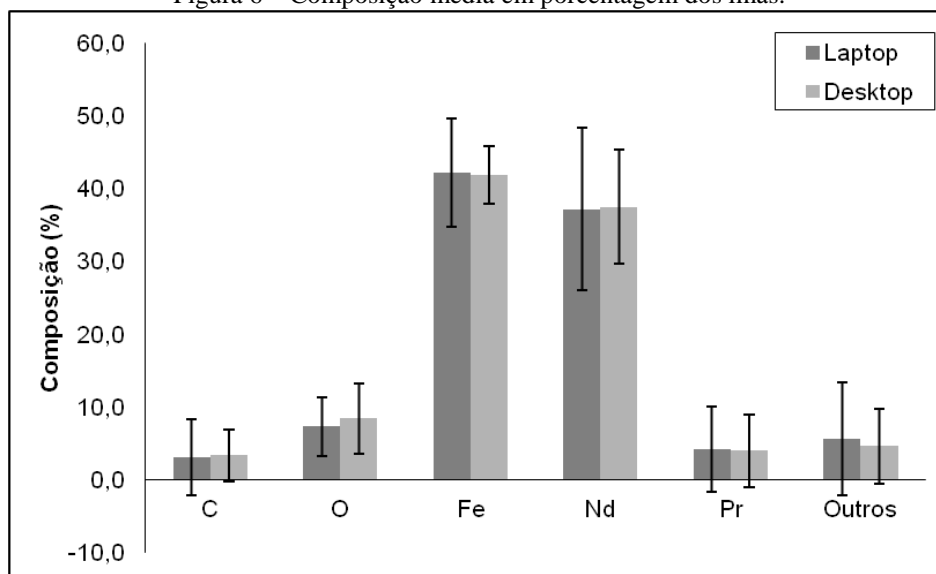
A Figura 5 apresenta a microestrutura de duas amostras aleatórias de ímãs realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). O aumento empregado foi de 5000 vezes. É possível perceber uma microestrutura típica da liga neodímio-ferro-boro sinterizado com a fase ferromagnética  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ocorrendo em grãos uniaxiais bem definidos em tamanhos de 10  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente para laptops e desktops, respectivamente. A fase intergranular paramagnética rica em neodímio separa os grãos ferromagnéticos.

Figura 5 – Microestrutura de ímãs de a) laptop e b) desktop.



A Figura 6 apresenta a composição média dos ímãs através de análise via espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Verificou-se que as quantidades de metais terras raras em ímãs de HDs de laptops e desktops variam consideravelmente. Alguns ímãs apresentam o metal praseodímio e outros não. O neodímio está presente em quantidade significativa, se comparado com teores dos minérios de sua origem (em média 15,7% em massa). Traços de outros metais também são percebidos, como cobalto, níquel, cálcio e térbio. O praseodímio possivelmente é incorporado nesta liga substituindo neodímio, por apresentar propriedades magnéticas semelhantes apesar do custo elevado. Embora o ímã contenha boro, ele não aparece em nenhuma análise. O equipamento está apto a detectá-lo, porém o teor do elemento nas amostras é inferior ao limite de detecção.

Figura 6 – Composição média em porcentagem dos ímãs.





#### 4 Conclusões

Através das análises realizadas pode-se concluir que os ímãs correspondem a menos de 3% da massa total de um HD comercial. O processo de desmagnetização a 312 °C foi eficiente e eliminou todo o campo magnético, permitindo a posterior cominuição das peças. A etapa de cominuição mostrou-se facilitada devido a fragilidade do ímã de NdFeB. O difratograma apresentou a fase tetragonal Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, ratificando as afirmações das bibliografias. As imagens da microestrutura do ímã, obtidas via MEV, apresentaram grãos bem definidos, indicando um processo de produção via sinterização. Com relação à análise química via EDS, a presença de significativa quantidade de neodímio, com valores maiores que os minérios de origem, tornam a reciclagem deste metal interessante. Por fim, verificou-se que os ímãs de laptop e desktop apresentam características semelhantes.

#### Referências

CUCCHIELLA, F., D'ADAMO, I., KOH, S.C.L., ROSA, P. “*Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams*”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, junho de 2015, pg. 263-272.

EMURA, M. **Propriedades Magnéticas de Ímãs Aglomerados e Nanocristalinos**. Tese de Doutorado em Física do Estado Sólido, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999, 187p.

JORDENS, A., CHENG, Y. P., WATERS, K. E. “*A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals*”. **Minerals Engineering**, v 41, dezembro de 2012, pg. 97-114.

PAN, S. **Rare Earth Permanent-Magnet Alloys' High Temperature Phase Transformation**. China: Springer, 2013. 290p.

SCHULTZ, L., EL-AZIZ, A.M., BARKLEIT, G., MUMMERT, K. “*Corrosion behaviour of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys*”. **Materials Science and Engineering**, V. 267, 1999, p. 307-313.

STUHLPFARRER, P., LUIDOLD S., ANTREKOWITSCH, E.H. Recycling of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Magnets. **IN: European Metallurgical Conference**. 14 a 17 de junho de 2015, Düsseldorf – Alemanha.

XIN, F., XIAOLEI, H., ZHIWEI, D., HAIBO, F., YANFENG, L. “*Microstructural investigation of Nd-rich phase in sintered Nd-Fe-B magnets through electron microscopy*”. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 8, agosto de 2013, pg. 765-771.

ZHANHENG, C., “*Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry*”. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 1, janeiro de 2011, p. 1-6.