



CARACTERIZAÇÃO DE ÍMÃS DE NEODÍMIO-FERRO-BORO DE DISCOS RÍGIDOS (HDS)

Daniel Dotto München – danieldotto@gmail.com

UFRGS - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

Av. Bento Gonçalves, 9500
91509-900 - Porto Alegre - RS

Hugo Marcelo Veit – hugo.veit@ufrgs.br

UFRGS - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

Viviana Marcele Schmidt – viviana.schmidt@hotmail.com

UFRGS – Escola de Engenharia – Departamento de Engenharia de Materiais

Resumo: Os ímãs de neodímio-ferro-boro ($NdFeB$) possuem características magnéticas em destaque, tornando-os indispensáveis em algumas aplicações. Presentes nos hard disk drives (HDS) de desktops e laptops, estes ímãs contêm, além de ferro, os elementos “terras raras” neodímio, praseodímio e disprósio. Devido à crescente demanda e à política de quotas chinesa, que controla a produção primária, estes elementos são classificados como críticos. Este trabalho apresenta a caracterização dos ímãs de HDS a fim de estabelecer uma rota de reciclagem para o neodímio. A partir da coleta e desmontagem dos HDS, cujo ímã representa menos de 3% da massa total, procedeu-se com a desmagnetização e cominuição. Análise de difração de raios-X (DRX), apresentando a fase tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ como constituinte dominante da amostra, análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e análise de fluorescência de raios-X (FRX) foram conduzidas. A composição média de 19% de neodímio e 68% de ferro em massa, entre outros elementos químicos, mostrou valor superior aos minérios explorados, tornando este resíduo interessante do ponto de vista da sua recuperação.

Palavras-chaves: Ímã, Terras raras, Neodímio, HD, Reciclagem.



CHARACTERIZATION OF NEODYMIUM-IRON-BORON MAGNETS FROM HARD DISK DRIVES (HDD)

Abstract: Neodymium-iron-boron (NdFeB) magnets have outstanding magnetic characteristics, what make them indispensable in some applications. Present in hard disk drives (HDDs) of desktops and laptops, these magnets contain, in addition to iron, the "rare earth" elements neodymium, praseodymium and dysprosium. Due to increasing demand and the Chinese quota policy, which controls the primary production, these elements are rated as critical. This paper presents the characterization of hard disk drives magnets to establish a route for the neodymium recycling. From the collection and dismantling of hard disk drives, in which the magnet is less than 3% of the total mass, the demagnetization and comminution were preceded. X-ray diffraction (XRD) analysis, with the tetragonal phase $Nd_2Fe_{14}B$ as dominant sample constituent, scanning electron microscope (SEM) analysis and fluorescence X-ray (XRF) analysis were conducted. The average composition of 19 %wt of neodymium and 68 %wt of iron, among other chemical elements, showed a higher rate in comparison to its ores, what make this waste interesting from the recycling point of view.

Keywords: magnet, rare earth, neodymium, HDD, recycling

1. INTRODUÇÃO

Popularmente conhecidos como HDs, os *hard disk drives* compreendem uma unidade fechada que os computadores utilizam para o armazenamento de dados não voláteis, cujos dados não se perdem quando não há energia. Apesar de existirem muitas marcas disponíveis, os componentes físicos básicos são os mesmos. A diferença está na qualidade e materiais que os componentes são feitos (MUELLER, 2004). Atualmente, os HDs são os maiores usuários de ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) em produtos eletroeletrônicos, com cerca de 674 milhões de unidades fabricadas até o ano de 2009 (ZEPF, 2013). Estes ímãs são encontrados também em outros dispositivos eletrônicos, como fones de ouvido e alto-falantes de celulares, equipamentos de ressonância magnética e, mais recentemente, incorporados na tecnologia das turbinas eólicas, as quais são responsáveis pela demanda crescente destes ímãs.

Parte fundamental do HD, o atuador, responsável pelo movimento do braço que faz a leitura dos dados dos discos, contém os ímãs permanentes de NdFeB. Sendo assim, funcionam como força motriz do sistema de movimento.

As propriedades magnéticas superiores que este ímã apresenta são os principais motivos de sua aplicabilidade específica. Apresentam magnetização de saturação elevada, aproximadamente 16 kG e produto magnético máximo entre 40-50 MGOe, maior valor conhecido entre ímãs (PAN, 2013). Entretanto, os ímãs de NdFeB apresentam temperatura de Curie em torno de 312 °C, a menor entre os ímãs permanentes, sendo assim pouco resistente a altas temperaturas (HERBST & CROAT, 1991). Também é pouco resistente à corrosão, por isto é revestido com uma camada protetora de níquel.

Além de ferro (Fe), neodímio (Nd) e boro (B), estes ímãs contêm outros elementos químicos em sua composição. O cobalto (Co), em alguns casos, está presente como complemento do ferro, porém devido ao custo elevado, é mantido em baixas concentrações. Há também outros metais terras raras, como praseodímio (Pr) e disprósio (Dy), cujas funções são a melhoria das propriedades magnéticas e o aumento da temperatura de Curie, respectivamente. A média das concentrações dos metais encontrados nos ímãs por diversos autores é apresentada na Tabela 1.

Neodímio, praseodímio e disprósio são listados como metais críticos em função da dificuldade de extração e produção combinados com o aumento da demanda para as tecnologias atuais e o quase monopólio chinês, que implementou quotas de exportação (SPRECHER *et al.*, 2014). Sendo assim, a reciclagem destes metais é de grande interesse e futura necessidade.

Tabela 1 - Média da composição em ímãs

Elemento	Nd	Pr	Dy	Fe	B	Co
Média (%)	25,30	3,83	2,66	64,56	0,97	2,42
Desvio Padrão (%)	3,79	2,94	1,67	4,38	0,13	2,01

Fonte: (STUHLPFARRER *et al.*, 2015).

Em 2007 a quantidade de metais neodímio, praseodímio e disprósio em uso nas aplicações ao redor do mundo na forma de ímã NdFeB somaram 97 mil ton, o que representa quatro vezes a quantidade destes metais que foi extraída e beneficiada no mesmo ano (DU & GRAEDEL, 2011). Este dado indica um grande potencial de reciclagem.

Até 2025 os HDs permanecerão como principal fonte de neodímio passível de reciclagem. No seu auge, em 2015, a indústria dos HDs poderia abastecer 64% da sua demanda de ímãs de NdFeB com os ímãs em fim da vida útil disponíveis, o que corresponde a 11% da demanda total de ímãs de NdFeB considerando outras aplicações. Além disto, os HDs apresentam o caminho mais fácil para a reciclagem, pois os ímãs sempre estão disponíveis no mesmo local e são relativamente fáceis de remover (RADEMAKER *et al.*, 2013).

Este trabalho objetiva caracterizar qualitativamente e quantitativamente ímãs de NdFeB visando potenciais rotas de reciclagem dos metais terras-raras presentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

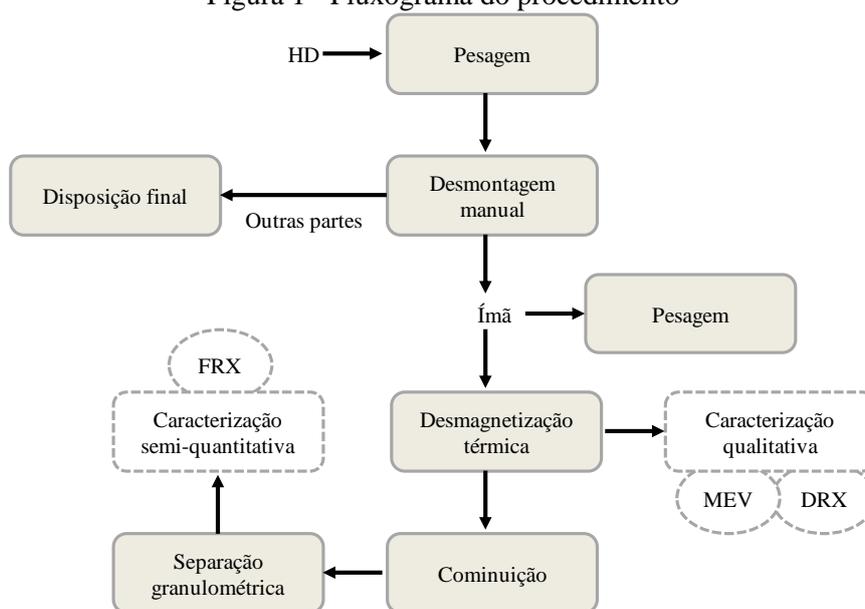
Os HDs de computadores desktops e laptops obsoletos ou defeituosos, que contém os ímãs de neodímio-ferro-boro, foram coletados a partir de doações. Após a desmontagem manual destes HDs, dez de desktops e dez de laptops, separou-se o ímã das outras partes e realizou-se a pesagem dos mesmos comparando com a massa total dos HDs. Em seguida foi realizada a desmagnetização de cada um através de aquecimento em forno para laboratório Sanchis até 320 °C por 260 minutos.

A primeira caracterização qualitativa foi realizada em um ímã de desktop e um de laptop, ambos inteiros e escolhidos aleatoriamente, através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phenom Pro-X a fim de verificar a microestrutura presente nas amostras.

Na sequência do procedimento, 98,16 g de ímãs foram cominuídos em moinho de facas Retsch SM 300 a 1500 rpm com malha de 60 mesh. A segunda caracterização qualitativa foi conduzida em um difratômetro de raios-X Siemens D500, onde uma amostra de ímã de desktop e outra de laptop foram analisadas a fim de determinar a fase presente na liga do ímã.

Por fim, a classificação granulométrica foi realizada em peneiras vibratórias de aço inox Bertel, de 60 e 35 mesh, com 500 vibrações por minuto durante três minutos, obtendo-se três frações. Apenas na fração de menor granulometria foi realizada a análise semi-quantitativa através de equipamento de fluorescência de raios-X (FRX) Shimadzu XRF 1800 de bancada. A Figura 1 apresenta o fluxograma do procedimento adotado neste trabalho.

Figura 1 - Fluxograma do procedimento



3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Relações mássicas

Previamente ao processo envolvendo apenas os ímãs, investigou-se a relação mássica entre os HDs e os ímãs que cada um contém. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos dos HDs e dos ímãs coletados.

Tabela 2 - Massa dos ímãs e HDs

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

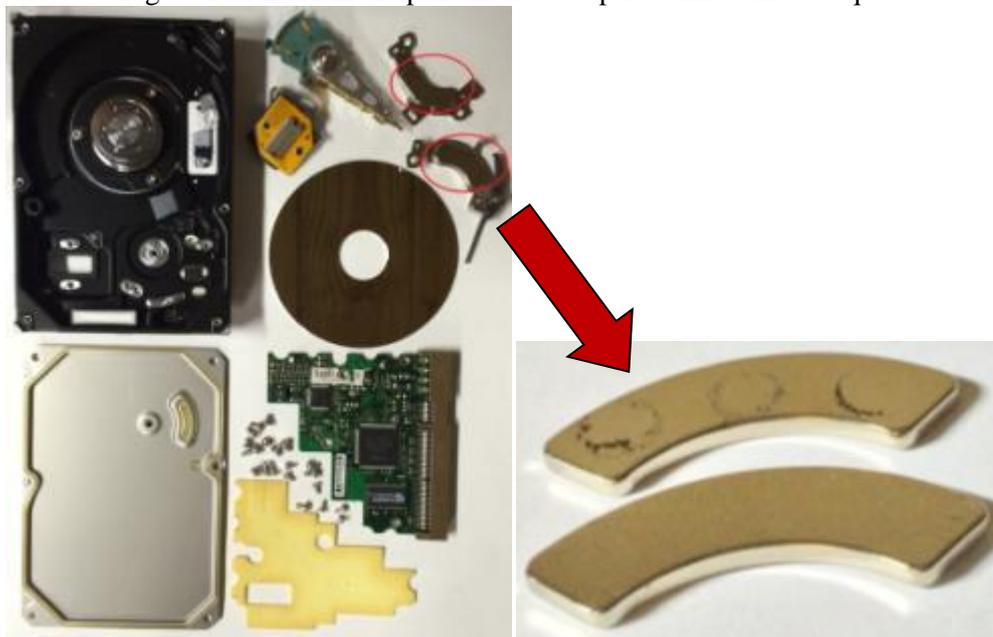
A primeira informação que se destaca nestes dados é a diferença entre as massas médias dos HDs de desktop e laptop. Com a média da massa dos HDs de laptops cerca de quatro vezes e meia inferior, os HDs de desktops apresentam valores superiores em função dos discos, carcaças, placas de circuito impresso e, como era de se esperar, dos ímãs, proporcionalmente maiores.

O desvio padrão maior para os HDs de desktop mostra a variabilidade nas características das amostras entre si. O ano de fabricação, a quantidade de discos e braços de leitura e as marcas foram os fatores que se destacaram para esta diferenciação.

Ao analisar os valores para os ímãs, percebeu-se o mesmo padrão apresentado pelos HDs. O ímã do desktop apresentou massa média de 7,91 g, sendo superior às 3,04 g de média do ímã do laptop, principalmente devido à força motriz requerida para movimentar um braço de leitura maior sobre um disco também maior. Da mesma forma, o desvio padrão da massa dos ímãs foi superior para os desktops. Quanto ao tamanho dos ímãs, apresentaram redução significativa na espessura mas não no comprimento, comparando-se amostras de laptop e desktop, mantendo apenas o formato de “rim”.

A porcentagem da massa dos ímãs de desktops e laptops em relação aos seus HDs corresponde a 1,64 % e 2,84 %, respectivamente. Nos laptops, os ímãs estão mais concentrados, o que requer uma quantidade de energia menor para reciclar estes HDs. A Figura 2 apresenta um HD de desktop desmontado e o par de ímãs de NdFeB em destaque.

Figura 2 - HD de desktop desmontado e par de ímãs em destaque



3.2. Desmagnetização térmica

Os ímãs foram completamente desmagnetizados após o processo de aquecimento no forno, comprovando que a temperatura de Curie do ímã de neodímio-ferro-boro é em torno de 312 °C. Nesta temperatura, o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos é completamente distorcido pela energia térmica e o material perde completa e definitivamente seu magnetismo permanente, até que seja remagnetizado (JILES, 1998).

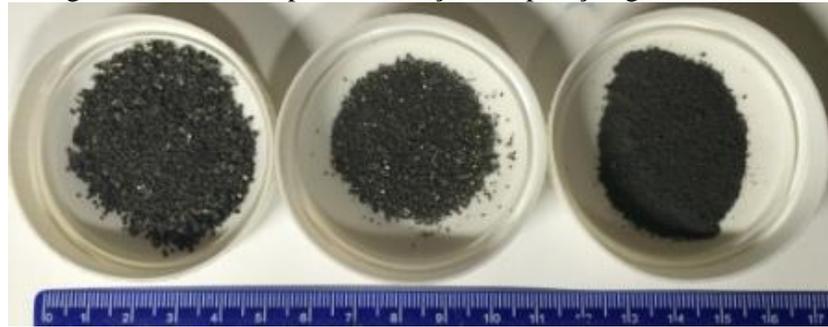
Houve uma perda de massa dos ímãs neste procedimento, porém não foi significativa, em torno de 2,33 % para desktops e 1,45 % para laptops. Esta perda está associada principalmente à pulverização de componentes oxidados, em especial a fase rica em neodímio, que possui um potencial padrão de oxidação elevado,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

3.3. Cominuição e separação granulométrica

Percebeu-se uma granulometria heterogênea, apresentando distinção visual entre a camada de níquel que reveste o ímã, pontos claros, e o ímã em si, escuro. Foram cominuídas 98,16 g de ímã, entre laptop e desktop, onde as perdas no moinho chegaram a 21,6%. Observou-se que o ímã, por apresentar caráter quebradiço, formou um pó muito fino que aderiu às paredes do moinho, dificultando a remoção.

A separação granulométrica foi estabelecida em três frações: superior a 35 mesh, entre 35 e 60 mesh e inferior a 60 mesh. A Figura 3 apresenta a amostra após a cominuição no moinho de facas em malha de 60 mesh e separado granulometricamente.

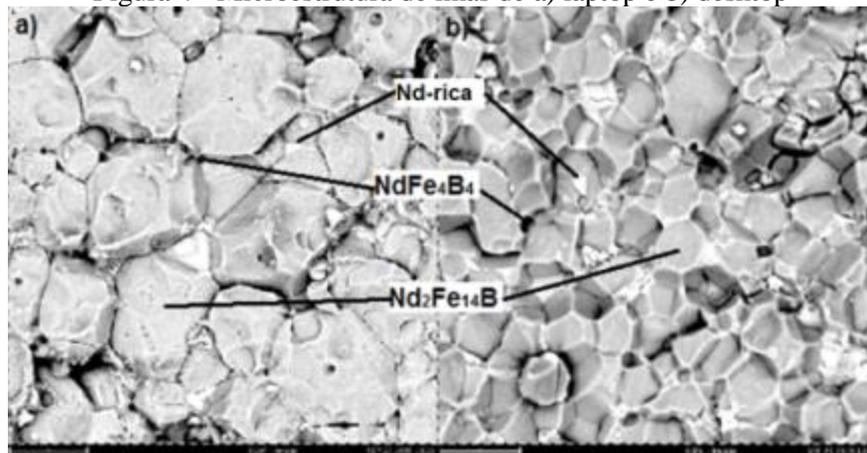
Figura 3 - Amostra após cominuição e separação granulométrica



3.4. Microscópio Eletrônico de Varredura

A Figura 4 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 e a fase NdFe_4B_4 , rica em boro, é caracterizada pelos pontos escuros (ZAKOTNIK *et al.*, 2009).

Figura 4 - Microestrutura de ímãs de a) laptop e b) desktop

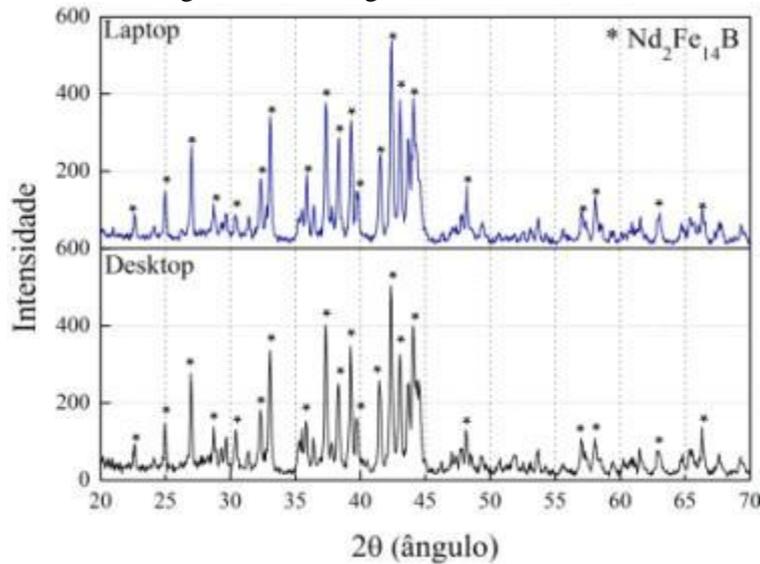


3.5. Difração de Raios-X

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 5. Ambas as amostras apresentaram 90% dos picos de acordo com a fase padrão. Os outros picos estão relacionados a impurezas e ruído.



Figura 5 - Difratogramas das amostras

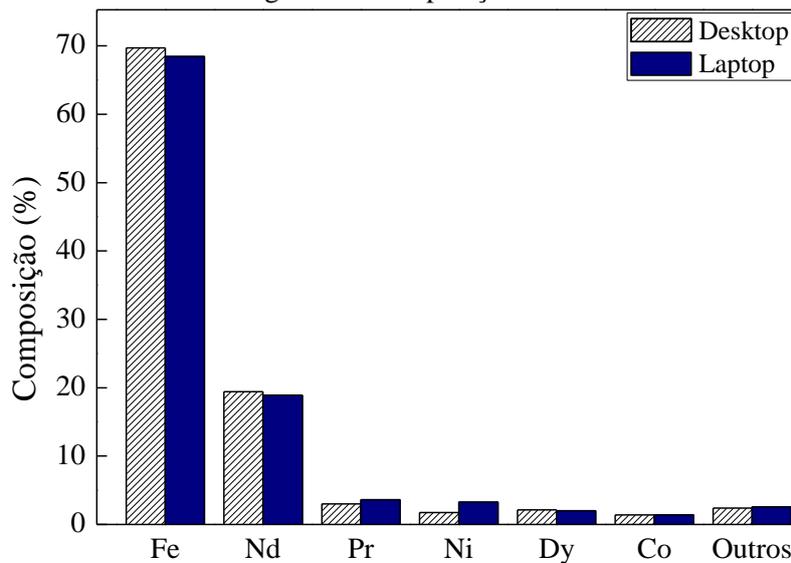


3.6. Análise da composição

A Figura 6 apresenta a composição dos ímãs através de análise via fluorescência de Raios-X (FRX). O neodímio está presente nos ímãs em quantidade acima daquela encontrada nos minérios (em média 15,7% em massa), sendo, portanto, uma grande vantagem quando se considera a reciclagem deste resíduo. Traços de outros metais também são percebidos, alumínio, silício e cobre. O praseodímio foi incorporado nesta liga substituindo neodímio, por apresentar propriedades magnéticas semelhantes, apesar do custo elevado. O boro não aparece em nenhuma análise, pois é um elemento químico de baixa energia de transição eletrônica, tornando-o não detectável no FRX.

Ao comparar as amostras de desktop e laptop, percebe-se uma diferença mínima na composição para todos os elementos verificados na análise. Este fato mostra que ambos os ímãs são semelhantes, o que não interfere na mistura previamente à reciclagem.

Figura 6 – Composição via FRX



4. CONCLUSÕES



Através das verificações mássicas realizadas nos HDs e seus ímãs pôde-se concluir que os ímãs correspondem a menos de 3% da massa total de um HD comercial, o que é uma concentração baixa em se tratando de um material de interesse para a reciclagem. O processo de desmagnetização a 312 °C foi eficiente e de fácil execução, eliminando todo o campo magnético, o que permitiu a posterior cominuição das peças.

Os ímãs de NdFeB mostraram-se quebradiços devido a fragilidade do material, sendo assim a cominuição no moinho de facas ocorreu da forma esperada, porém apresentou perdas significativas, em função do design e operação do moinho.

A fase tetragonal Nd₂Fe₁₄B dominante no difratograma ratifica as afirmações das bibliografias e comprova tratar-se da liga magnética utilizada na fabricação destes ímãs.

Com relação a análise semi-quantitativa via FRX, percebe-se que o elemento de interesse para uma futura recuperação, o neodímio, está presente em concentração média de 19%, valor inferior ao ocorrido na literatura, embora superior aos máximos valores de teores encontrados em minérios extraídos na China e nos EUA. Por fim, observou-se que tanto o ímã de laptop quanto de desktop apresentam praticamente as mesmas características, o que não exige que sejam processados separadamente em uma possível rota tecnológica de recuperação.

5. REFERÊNCIAS

DU, X.; GRAEDEL, T. E. Global Rare Earth In-Use Stocks in NdFeB Permanent Magnets. **Journal of Industrial Ecology**, v. 15, n. 6, p. 836–843, dez. 2011.

HERBST, J. F.; CROAT, J. J. Neodymium-iron-boron permanent magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 57–78, nov. 1991.

JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. 2. ed ed. London [u.a]: Chapman & Hall, 1998.

MUELLER, S. **Upgrading and repairing PCs**. 15th anniversary ed ed. Indianapolis, IN: Que, 2004.

PAN, S. **Rare earth permanent-magnet alloys' high temperature phase transformation: in-Situ and dynamic observation and its application in material design**. New York: Springer, 2013.

PHILIPP STUHLPFARRER; STEFAN LUIDOLD; HELMUT ANTREKOWITSCH. **Recycling of Nd₂Fe₁₄B-Magnets**. Proceedings of EMC 2015. **Anais...** In: EUROPEAN METALLURGICAL CONFERENCE. [s.d.]

RADEMAKER, J. H.; KLEIJN, R.; YANG, Y. Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling. **Environmental Science & Technology**, p. 130903123155005, 3 set. 2013.

SCHULTZ, L. et al. Corrosion behaviour of Nd–Fe–B permanent magnetic alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 267, n. 2, p. 307–313, jul. 1999.

SPRECHER, B.; KLEIJN, R.; KRAMER, G. J. Recycling Potential of Neodymium: The Case of Computer Hard Disk Drives. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 16, p. 9506–9513, 19 ago. 2014.

ZAKOTNIK, M.; HARRIS, I. R.; WILLIAMS, A. J. Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1–2, p. 314–321, fev. 2009.

REALIZAÇÃO

CORREALIZAÇÃO

INFORMAÇÕES



10º Simpósio
Internacional de
Qualidade Ambiental

Regulamentação Ambiental,
Desenvolvimento e Inovação

19 a 21 de outubro de 2016
Prédio 41 | PUCRS | Porto Alegre/RS



ZEPF, V. **Rare Earth Elements**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

REALIZAÇÃO



CORREALIZAÇÃO



INFORMAÇÕES

abes-rs@abes-rs.org.br
51 3212.1375