

**We regret that
some of the pages
in this report may
not be up to the
proper legibility
standards, even
though the best
possible copy was
used for scanning**

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT
Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira - Butantã - CEP 05508 - São Paulo-SP
Caixa Postal 7141 - CEP 01051 - Endereço Telegráfico TECNINST - Telex (11) 80934 e
(11) 83144 INPT BR - Telefax (011) 869-3353 - Telefone (011) 268-2211

Divisão de Metalurgia

Coordenador: Claudio Luiz Marlotto

Trabalho publicado nos Anais do 3º *Seminário sobre Materiais Magnéticos*, São Paulo : ABM, 1991. p.27-39.

A série "Comunicação Técnica" compreende trabalhos elaborados por técnicos do IPT, apresentados em eventos ou publicados em revistas especializadas, sendo seu conteúdo de responsabilidade da respectiva área técnica.

RESUMO

São apresentados resultados de propriedades magnéticas de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B produzidos a partir de 1 kg de liga fundida em forno de indução a vácuo. Confirma-se a viabilidade de fabricação desses ímãs com propriedades comparáveis á de ímãs comerciais e a importância do tamanho de partícula e do tamanho de grão no valor de produto energético, através de seu efeito no campo H_k .

1. INTRODUÇÃO

O mercado mundial dos ímãs de Nd-Fe-B tem experimentado um grande crescimento, nos últimos anos. Estima-se que seu volume de vendas tenha atingido 250 milhões de dólares, em 1990 (1). Seu mercado no Brasil tem se mostrado ainda restrito, pois os principais produtos que utilizam estes ímãs, tais como tomógrafos de ressonância magnética nuclear e acionadores de discos rígidos de mais de 90 Mb, não tem produção nacional. Ainda assim, como o mercado brasileiro de todos os tipos de materiais magnéticos corresponde a 2% do mercado mundial, pode-se estimar seu mercado potencial em 5 milhões de dólares anuais.

Dentro do programa de desenvolvimento de ímãs de terras raras, conduzido pela equipe IFUSP-IPT, os resultados do efeito de variáveis de processamento vem sendo apresentados na literatura brasileira desde 1984. Apenas um ano após a divulgação pública dos trabalhos da Sumitomo (2) e da GM (3) sobre os ímãs de Nd-Fe-B, pesquisadores do IFUSP apresentaram no CBECIMAT de 1984 um trabalho sobre as propriedades magnéticas de ligas produzidas por resfriamento rápido (4). Em 1986, novamente no CBECIMAT, a equipe IFUSP-IPT apresentou resultados da moagem dessas ligas (5). No primeiro Seminário de Materiais Magnéticos, em 1987, mostrou-se o efeito da temperatura de sinterização sobre a densidade, coercividade, remanência e saturação magnética de ímãs de Nd-Fe-B (6). O efeito do tratamento térmico final nas propriedades magnéticas foi discutido no CBECIMAT de 1988 (7) e as alterações microestruturais deste tratamento térmico no Segundo Seminário de Materiais Magnéticos, em 1989 (8). No CBECIMAT de 1990 foram discutidos mecanismos de coercividade dos ímãs (9):

Todos estes trabalhos, que conduziram à obtenção de ímãs com qualidade comparável aos produtos comerciais importados, foram preparados a partir de matérias primas de alta pureza e fundidos em forno a arco, produzindo botões de 3 g cada fusão. Com vistas a um "scale up" do processamento, apresenta-se neste trabalho os resultados da obtenção de 1 kg da liga via fusão em forno de indução a vácuo, além de avaliação sobre a necessidade de alto vácuo durante a sinterização.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se como matérias primas ferro extra-doce produzido no IPT, Nd metálico 99,5% e B elementar, 99,5%. A carga foi fundida em forno de indução a vácuo Stokes, cadinho com revestimento de alumina. Durante a corrida manteve-se atmosfera de argônio como proteção ao banho líquido. A liga foi vazada em prato giratório de cobre, para garantir resfriamento rápido e ausência de ferro-alfa na microestrutura. Este lote de material produzido foi identificado como lote 22, por ser o vigésimo segundo lote de ímãs produzido no projeto de desenvolvimento de ímãs de NdFeB.

O material foi pré-moído em moinho de anel, classificando sua granulometria em 3 faixas: M1, -30+200 μ ; M2, -200+400 μ ; M3,

-400#. Sua fração MI,-30+200#, foi separada para moagem em moinho de bolas, com o pó imerso em tolueno. As frações mais finas foram em geral descartadas para se evitar excessiva oxidação do pó final.

Após a secagem o pó foi introduzido em moldes plásticos, selado e orientado em campo pulsado de aproximadamente 9 T. A compactação foi feita em prensa isostática, pressão de 170 MPa.

A sinterização foi feita em forno tubular sob vácuo, a 1080°C, seguido de resfriamento rápido e tratamento térmico a 650°C, ambos por uma hora.

A caracterização dos pós incluiu determinação dos teores de oxigênio e tamanho médio de partícula pelo método Fisher. Os ímãs foram caracterizados em magnetômetro de amostra vibrante, sua densidade determinada pelo método de Arquimedes, sua microestrutura observada em microscópio ótico, com luz polarizada e ataque térmico.

3.RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Durante a fusão da liga, segundo informações do Prof. A. Ray, da U. de Dayton, deve-se esperar uma reação do neodímio dissolvido com a alumina do cadinho, numa taxa de 1%Nd por minuto de contato. Para atingir a composição visada de 30,8%Nd e 1,2%B, previu-se um excesso de 7 %Nd, estimando em 7 min o tempo de contato metal líquido-cadinho. O rendimento de Nd, entretanto, foi superior ao previsto, resultando em 36,2%Nd e 1,2%B. Como a literatura normalmente trabalha com a composição atômica desses ímãs, esta corresponde a 16,9at%Nd e 7,5at%B. O teor de oxigênio obtido na liga foi de 300 ppm, e não foi analisado o teor de alumínio pois a análise qualitativa revelou apenas traços desse elemento, em níveis inferiores a Pr, Y, Cu, Si e Cl. Os dois primeiros e Cl provem do Nd utilizado, Cu e Si do ferro extra-doce.

5 lotes de 100 g foram moídos conforme o procedimento acima citado. No primeiro lote produziu-se ímãs da fração -400# da pré moagem, aqui identificado como 1M3, apenas para avaliação de comportamento. Os demais lotes, identificados como 1M4, 2M4, 3M4, 4M4 e 5M4, foram moídos em moinho de bolas por 105, 105, 130, 170 e 300 min, respectivamente.

De cada lote produziu-se 3 ou 4 ímãs de 15g cada. Em um dos

lotes, 3M4, testou-se o efeito do nível de vácuo da sinterização nas propriedades magnéticas finais. Numa primeira dupla de amostras, 3M4.1 e 3M4.2, como em todas as outras, utilizou-se bomba difusora com vácuo de 4×10^{-5} mbar. Na segunda dupla de amostras, 3M4.3 e 3M4.4, testou-se a utilização de vácuo de bomba mecânica, que atingiu 4×10^{-2} mbar. No último lote, 5M4, testou-se o efeito de redução da temperatura de sinterização, passando do valor típico de 1080 para 1060°C.

A tabela I apresenta os resultados médios de propriedades magnéticas obtidos nas duplas de amostras sinterizadas. Inclui-se ali o campo H_k , que é um índice da retangularidade da curva de histerese no segundo quadrante. Corresponde ao campo necessário para reduzir a magnetização a 90% do valor da remanência, como mostra a figura 1.

4. DISCUSSÃO

O maior rendimento de Nd na fusão, em relação ao previsto pelo Prof. Ray, deve estar relacionado ao controle exercido na temperatura do banho e a redução do tempo de manutenção do metal líquido em contato com o cadinho.

A microestrutura da liga fundida não mostrou presença de ferro-alfa, o que dispensa qualquer tratamento de homogeneização antes da moagem. A ausência de ferro-alfa está associada ao alto teor de Nd da liga e ao resfriamento rápido no prato de cobre. A microestrutura também mostra a presença da fase A_1 na região rica em Nd, evidenciando a metaestabilidade da solidificação deste material (10).

A figura 2 correlaciona o tamanho médio de partícula e o teor de oxigênio com o tempo de moagem em moinho de bolas. Observa-se que a redução do tamanho de partícula está associada a um aumento do teor de oxigênio, fato já bastante conhecido (5). Durante a sinterização posterior o teor de oxigênio praticamente não varia, sendo que a formação de óxidos contendo Nd reduz a fração volumétrica da fase rica em Nd na microestrutura.

A sinterização traz densificação apreciável, obtendo-se densidades entre 7,3 e 7,4 g/cm³, para uma densidade teórica desta liga de 7,5 g/cm³. A orientação cristalina introduzida pela orientação em campo pulsado não é prejudicada pela sinterização,

conforme se depreende dos valores obtidos para a magnetização de saturação, da ordem de 125 a 135 emu/g. A magnetização calculada a partir da composição da liga, contando com 7500 ppm de oxigênio, resulta em 140 emu/g.

A figura 3 correlaciona o tamanho de grão pós-sinterização com o tamanho de partícula médio. Nota-se que o tamanho de grão é determinado pelo tamanho de partícula, devendo-se acrescentar que a redução da temperatura de sinterização de 1080 para 1060°C não trouxe alteração mensurável de tamanho de grão, nas amostras 5M4.3 e 5M4.4.

A figura 4 superpõe as correlações entre tamanho de grão e campo coercitivo intrínseco H_{cl} e campo H_k . Os valores de H_{cl} obtidos estão abaixo dos melhores valores da literatura para ímãs ternários, que estão por volta de 12 kOe (2). Não se tem uma explicação para este menor H_{cl} , mas valores em torno de 9 kOe são também comuns na literatura (11).

A figura 4 mostra que o campo H_k é fortemente influenciado pelo tamanho de grão, e é esta a propriedade quem mais influencia o produto energético $(BH)_{max}$, como mostra a figura 1. Ainda assim, os valores de H_k são baixos, revelando a existência de um "degrau" no segundo quadrante. Este degrau é associado na literatura à existência de pequena fração volumétrica de uma segunda fase magnética na microestrutura, que ao reverter sua magnetização provoca a reversão da magnetização de grãos da fase $Nd_2Fe_{14}B$ contígua (12). A análise da microestrutura por microscopia ótica, exemplificada na figura 5 permite observar fases desconhecidas no seio da fase Nd-alfa que circunda os grãos da fase principal, mas suas pequenas dimensões não permitem definir sua composição.

As figuras 6 e 7 exemplificam o aspecto geral da microestrutura, mostrando a distribuição de tamanhos de grão, a presença da fase $Nd_{1+C}Fe_4B_4$ e a orientação cristalina sugerida pela observação da direção das paredes de domínios.

5. CONCLUSÕES

Os ímãs obtidos a partir de ligas fundidas em forno de indução a vácuo resultaram em propriedades magnéticas comparáveis às daqueles produzidos em forno a arco, e estão próximas dos valores de ímãs comerciais. O melhor valor de produto energético

obtido nesta série foi de 28 MGOe.

Observou-se uma boa correlação entre o tamanho de partícula do material moído e o tamanho de grão do material sinterizado, e destes com o campo H_k . Este resultado confirma a importância de conduzir a moagem até o menor tamanho de partícula possível, desde que a oxidação não seja excessiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) WHEELER, P. *Rare earth magnets beyond 2000*. Apresentado no 11^o Internatinal Workshop on Rare Earth Magnets, Pittsburgh, USA, Outubro de 1990.
- (2) SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. *New Material for Permanent Magnets on a base of Nd and Fe*. J. Appl. Phys. 55 (1984), 2083-2087
- (3) CROAT, J. J.; HERBST, J. F.; LEE, R. W.; PINKERTON, F. E. - J. Appl. Phys. 55 (1984), 2078
- (4) OLIVEIRA, R. F. & MISSELL, F. P., *Propriedades Magnéticas de ligas de Pr-Fe-B Fabricadas por Resfriamento Rápido*. Anais do 6^o CBECIMAT (PUC/RJ, 1984), 278-280
- (5) LANDGRAF, F. J. G. & MISSELL, F. P. *Efeito das condições de moagem sobre as Propriedades Magnéticas de Pó de Nd₁₅Fe₇₇B₈*. Anais do 7^o CBECIMAT (UFSC-Florianópolis), 111-114, 1986
- (6) MISSELL, F. P.; ROMERO, S. A.; MARTÍNEZ, J. C.; NEIVA, A. C.; LANDGRAF, F. J. G.; RODRIGUES, D. *Caracterização de Ímãs Sinterizados de Nd-Dy-Fe-B*. METALURGIA-ABM, V45, 122-125, 1989.
- (7) RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F. J. G.; NEIVA, A. C.; ROMERO, S. A.; MISSELL, F. P. - *Influência de tratamentos térmicos sobre as propriedades magnéticas de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B*. Anais do 8^o CBECIMAT (Unicamp, Campinas) 1988
- (8) SCHNEIDER, G.; LANDGRAF, F. J. G.; MISSELL, F. P. *Novas fases ferromagnéticas no sistema Fe-Nd-B e o efeito do recozimento a 600°C*. Anais do 2^o Seminário sobre Materiais Magnéticos, ABM, S. Paulo, 10 e 11 de Abril de 1989, 71-85
- (9) WATANABE, M.; VILLAS-BOAS, V.; SCHNEIDER, G.; MISSELL, F. P.; LANDGRAF, F. J. G. - *Relação entre microestrutura e coercividade em pequenas partículas de Nd₂Fe₁₄B*. Anais do 9^o CBECIMAT (Águas de S. Pedro, S.P.) 1990

(10) LANDGRAF, F.J.G. e MISSELL, F.P. - Proposição de alterações no diagrama ternário Fe-Nd-B. Anais do 46.º Congresso Anual da ABM, (ABM, S.Paulo) V.3, 401-420, 1991

(11) TOKUNAGA, M.; MEGURO, N.; ENDOH, M.; TANIGAWA, S.; HARADA, H. - Some heat treatment experiments for Nd-Fe-B alloys. IEEE Trans MAG-21, 1964-1966, 1985.

(12) NAKAGAWA, Y.; HIROYOSHI, H.; SAGAWA, M.; HIROSAWA, S.; TOKUHARA, K. High field hysteresis loop of Nd-Fe-B magnet and related materials. IEEE Trans. MAG-23, 2530-2532, 1987

Tabela I. Densidade, Magnetização Máxima M_{max} , Magnetização Remanente M_r , Produto energético $(BH)_{max}$, Campo Coercitivo intrínseco H_{ci} e campo H_k de ímãs sinterizados.

Lote	densidade (g/cm ³)	M_{max} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Koe)	BH_{max} (KGOe)	H_k (Koe)
22.1K3/1		134,6	119,8	8,7		1,8
22.1K4/1-3	7.39	125,8	115,9	8.1	20,2	2,1
22.2K4/1-4	7.38	134,9	126,3	7.9	22,8	1,8
22.3K2/1	7.04	126,3	104,8	6.4	13,3	1,2
22.3K4/1-2	7.41	130,3	121,0	7.9	21,5	1,9
22.3K4/3-4	7.37	137,2	129,4	7.8	23,4	1,7
22.4K4/1-3	7.41	131,5	120,5	8.1	23,8	2,2
22.5K4/1-2	7.34	134,3	126,3	9.4	26,9	3,4
22.5K4/3-4	7.27	135,1	128,8	9.8	27,8	3,8

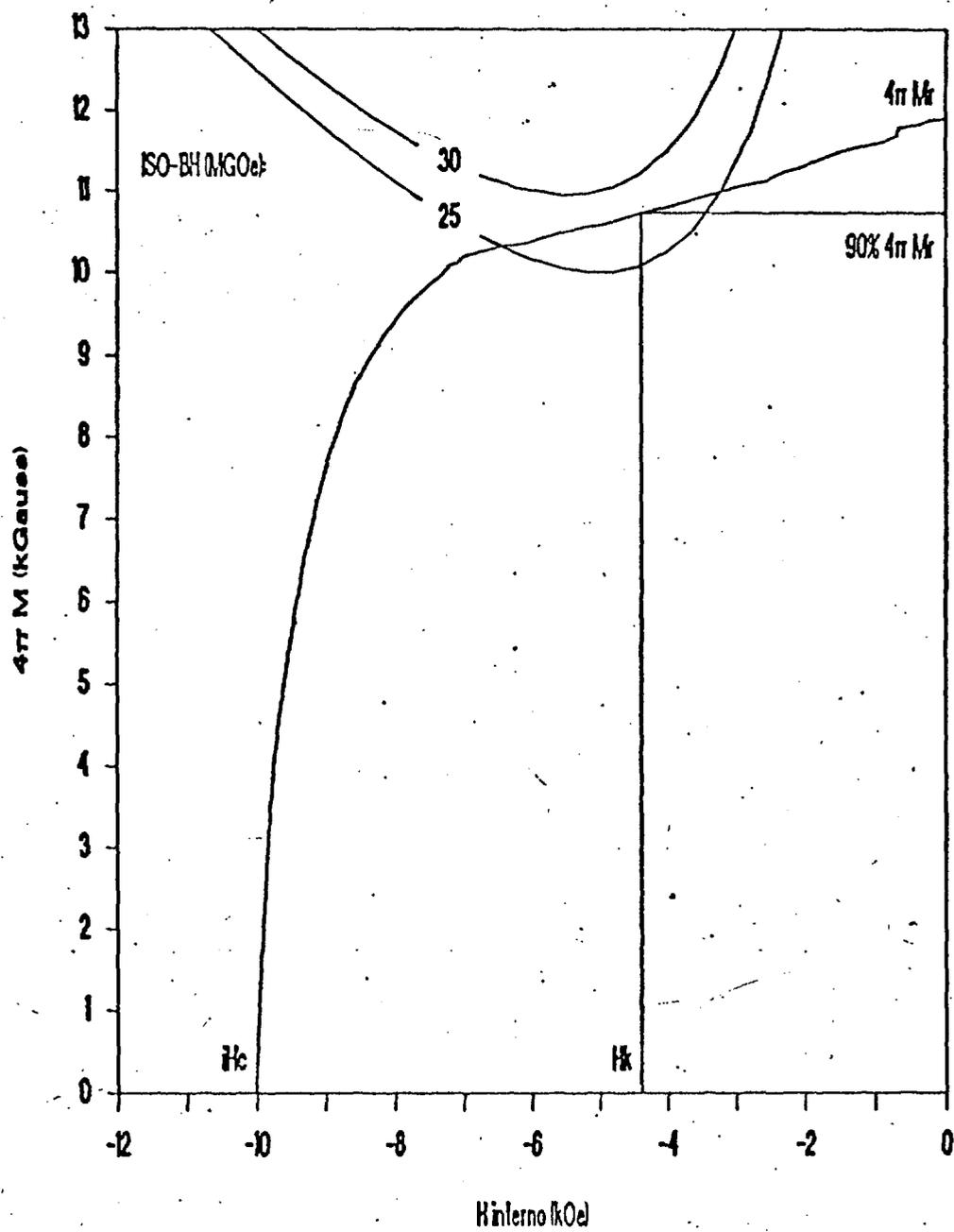


Figura 1. Segundo quadrante de curva de histerése do melhor corpo de prove desta série, 5M4.4. Apresenta a variação da magnetização $4\pi M$ com o campo interno, H . Indica como se obtém o campo H_c e as curvas de produto BH constante.

FSSS e teor de oxig. x t. de moagem

Lote 22 - moinho de bolas

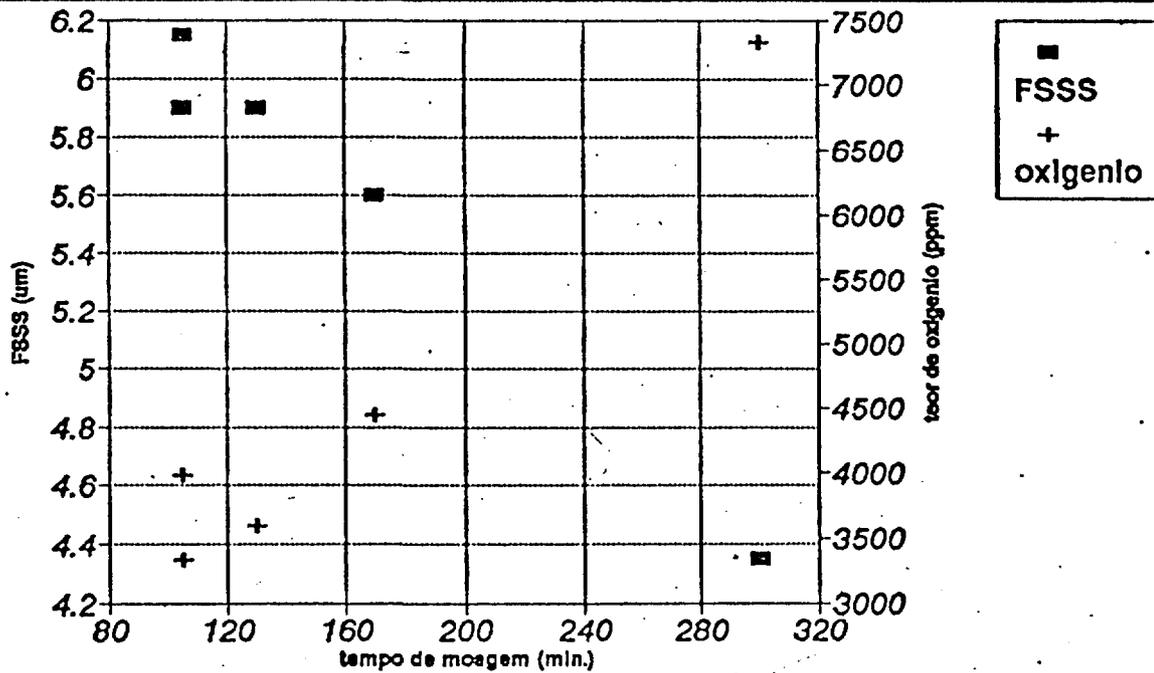


Figura 2. Efeito do tempo de moagem no tamanho médio de partícula e no teor de oxigênio dos cinco lotes M4.

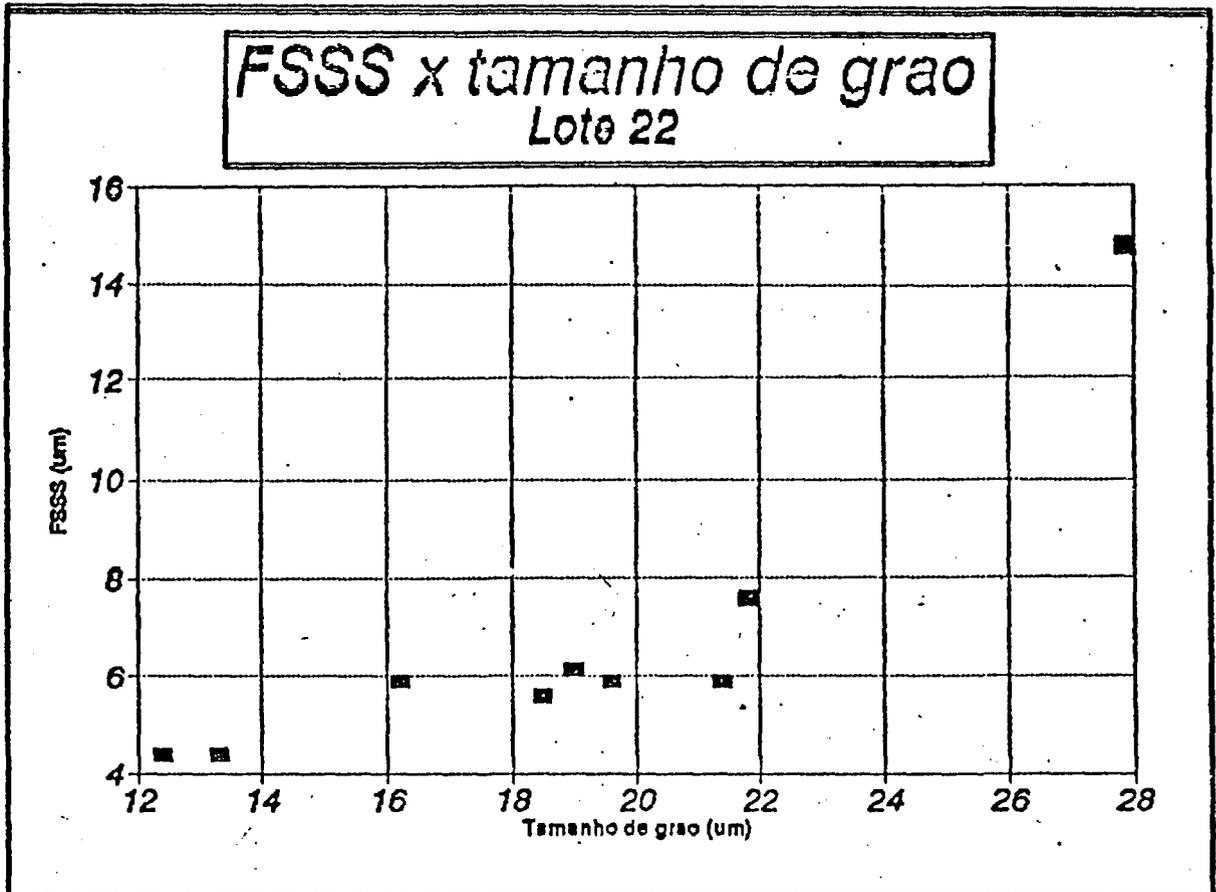


Figura 3. Correlação entre tamanho de partícula e tamanho de grão em ímãs sinterizados.

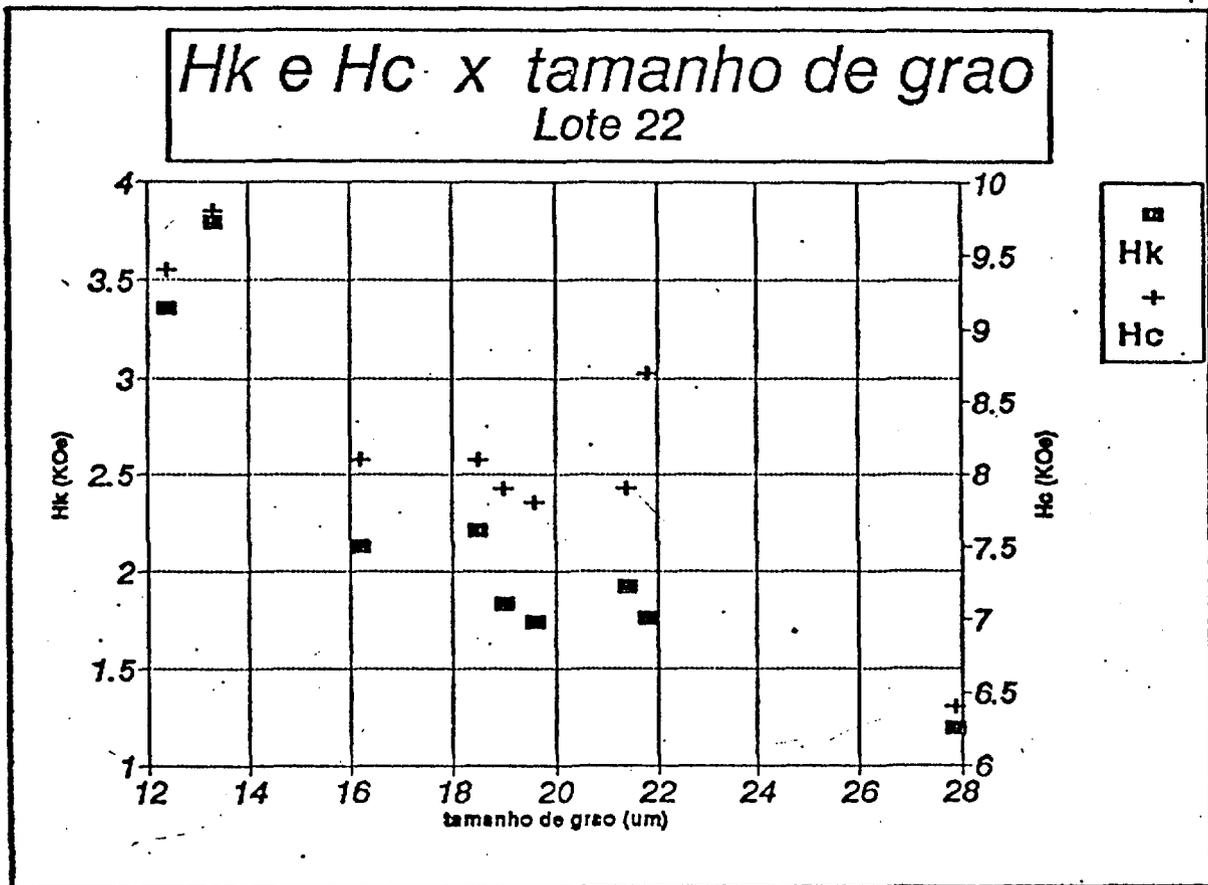


Figura 4. Correlação entre tamanho de grão, campo coercitivo intrínseco H_{ci} e campo H_k .

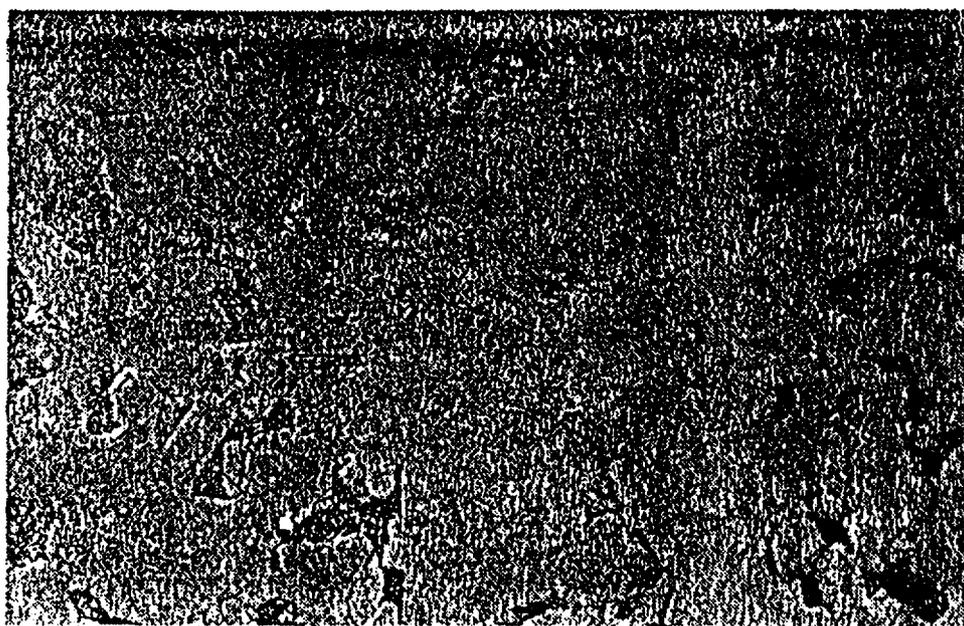


Figura 5. Microestrutura de ferro sinterizado mostrando existência de fase desconhecida na região rica em Nd. 1000x.

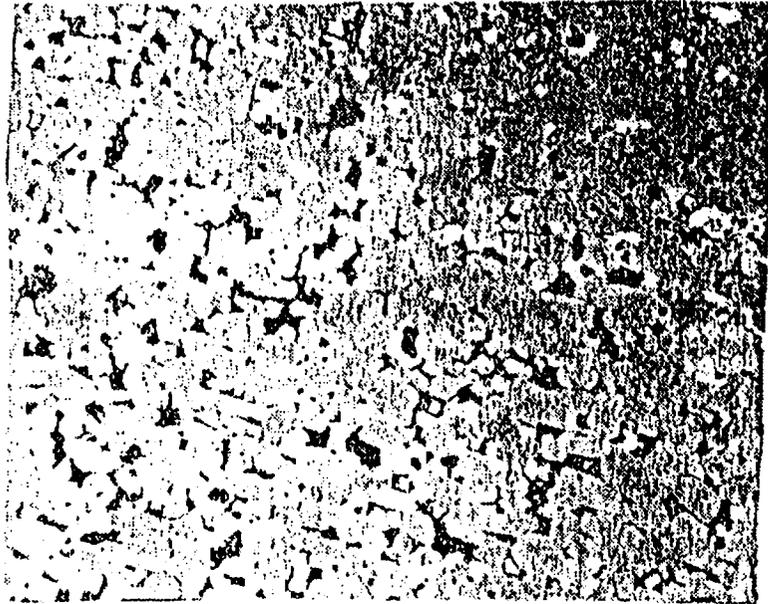


Figura 6. Microestrutura do ímã IM4.1, com ataque térmico. Matriz é fase ϕ , fase clara é o boreto $Nd_{1.6}Fe_4B_4$. 250x.

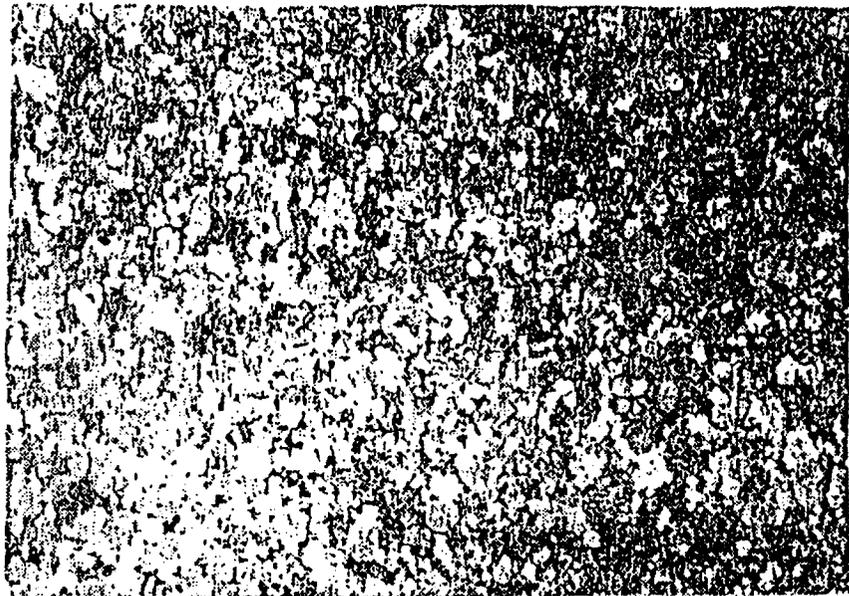


Figura 7. Microestrutura do ímã 5M4.1, com luz polarizada. 250x.