

# PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE Nd-Fe-B OBTENIDAS POR TEMPLADO ULTRARRÁPIDO

D. Lescano, E. Bordone, O. Evequoz, D. Cornejo\*, H. R. Bertorello\*\*

*Grupo Ciencias de Materiales, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, (5000) Córdoba.*

A partir de una aleación de Nd 18.5 % át.-Fe 74.5 % át.-B 7 % át. se obtuvieron muestras en forma de cinta utilizando el equipo de solidificación ultrarrápida del CAB-CNEA. Mediante un análisis de la microestructura resultante por medio de XRD, EDAX y microscopía óptica, se advierte la importancia de la influencia de los parámetros del proceso sobre ésta y la necesidad de controlarlos adecuadamente. El resultado óptimo para esta aleación son cintas de espesor entre 10  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ , de ancho entre 1 mm y 1.5 mm y largo entre 0.5 cm a 4 cm, que se lograron con los valores: velocidad lineal del sustrato de 31 m/s, orificio del crisol de 0.55 mm, y una diferencia de presión impulsora del líquido fundido de 500 mmHg. Las muestras obtenidas tienen estructura de una matriz amorfa dentro de la cual han crecido pequeños cristales de la fase magnética  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , que se orientan alineándose según su eje c normal a las superficies de las cintas.

Ribbon samples were obtained from a Nd 18.5 % at.-Fe 74.5 % at.-B 7 % at. alloy making use of the melt spinning equipment available at the Centro Atómico Bariloche (CNEA). The importance of the influence of the parameters which control the process and the necessity of fixing them carefully arise from XRD, EDAX and optic microscopy analysis. The best outcomes for this alloy are ribbons with thickness between 10  $\mu\text{m}$  and 40  $\mu\text{m}$ , width between 1 mm and 1.5 mm and length between 0.5 cm and 4 cm, and were obtained with the following values of the control parameters: linear velocity of the substrate = 31 m/s, crucible hole diameter = 0.55 mm and the pressure difference for driving the melting liquid = 500 mmHg. The samples obtained have an amorphous structure with small crystals of the magnetic phase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  grown inside it, and oriented with its c axis normal to the ribbons surface.

## I. INTRODUCCIÓN

El grupo de Ciencias de Materiales de la Fa.M.A.F. está desarrollando facilidades para efectuar investigación básica y aplicada en materiales magnéticos. Las aleaciones de Fe y tierras raras, en particular la de Nd-Fe-B, se muestran particularmente prometedoras para obtener imanes muy duros<sup>1</sup>.

Entre las técnicas empleadas para la obtención de estas aleaciones sobresalen: la pulvimetalurgia<sup>2</sup>, la solidificación ultrarrápida<sup>7</sup> y el aleado mecánico a partir de polvos de los elementos componentes<sup>3</sup>.

El proceso de solidificación ultrarrápida se lleva a cabo haciendo incidir un delgado hilo de la aleación líquida sobre un sustrato metálico que se desplaza a alta velocidad. La fase sólida resultante puede ser amorfa o microcristalina, dependiendo de las variables del proceso. La secuencia de operaciones que dan lugar a un imán con las características de-

seadas, se continúa con la molienda y tratamiento térmico del material obtenido, y su posterior compactación bajo campo magnético.

Este trabajo abarca la obtención y caracterización de las muestras producidas por solidificación ultrarrápida y se estudia la influencia de los parámetros que controlan este proceso en las características finales.

## II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El material de partida es Nd 18.5 % át.-Fe 74.5 % át.-B 7 % át. producido por la vía pulvimetalúrgica clásica y fue suministrado por el CIMM (Centro de Investigación de Metrología y Materiales, dependiente del Instituto de Tecnología Industrial (INTI)), para su utilización en este trabajo.

Se utilizó el equipo de solidificación ultrarrápida del Laboratorio de Bajas Temperaturas del

\*Beca de Doctorado, Secretaría de Ciencia y Técnica, Universidad Nacional de Córdoba.

\*\*Investigador CONICET

Centro Atómico Bariloche, el cual consta esencialmente de un horno de fusión por arco donde se ha realizado un orificio en el crisol para que el material fundido pase (por diferencia de presión) a una cámara inferior e incida en la superficie de un rodillo de Cu de 10 cm de diámetro que gira a alta velocidad<sup>4</sup> todo en atmósfera de Ar. Primero se realiza vacío en la cámara inferior, cuando la diferencia de presión entre ambas cámaras (sólo comunicadas por el orificio en el extremo del crisol de Cu, tapado por la muestra) es el adecuado, se funde la muestra con una descarga eléctrica desde un electrodo de tungsteno. El material líquido es succionado a la cámara inferior e incide sobre el rodillo que gira a velocidad predeterminada. Después de cada colada es necesario abrir el equipo y retirar el material resultante.

El conjunto de operaciones que se realizaron fueron las siguientes:

i) Prefusión de trozos del material de partida en un horno de arco de atmósfera controlada (Argón) que permite obtener muestras de forma aproximadamente esférica con diámetros entre 0.8 mm y 1.5 mm (geometría necesaria para el funcionamiento de este equipo de solidificación ultrarrápida).

ii) Obtención de cintas por templado en el equipo mencionado, variando los siguientes parámetros: diámetro del orificio del crisol (entre 0.25 mm y 1 mm); velocidad de giro del rodillo de enfriamiento (entre 3000 rpm y 6000 rpm); programación de tiempos e intensidades del tren de pulsos de descarga eléctrica para fundir la muestra; diferencia de presión entre la cámara superior e inferior del equipo en el instante de fundir la muestra. El material resultante de esta operación fue almacenado en un recipiente con kerosene para evitar su oxidación.

iii) Caracterización de las muestras obtenidas mediante las técnicas de: microscopía óptica; SEM: microscopía electrónica de barrido (incluido análisis EDAX); XRD: difracción de rayos-X.

### III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### PRODUCTO FINAL

Como resultado de estas experiencias, se ha obtenido material de diferentes geometrías: polvo de partículas de tamaño variable e inferior a 0.1

mm, hilos muy delgados y cintas de tamaño entre 1 mm y 4 cm de largo, un ancho entre 0.3 mm y 1.5 mm y espesor entre 10  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$  (Fig. 1). Los parámetros más influyentes que controlan esta experiencia son: la velocidad de giro del rodillo de enfriamiento, la velocidad de impacto del líquido fundido sobre el mismo (controlada por la diferencia de presión entre las dos cámaras del equipo), la temperatura del líquido fundido y el tamaño del orificio del crisol.

Dada la finalidad para la cual son fabricadas estas muestras (fabricación de imanes duros a partir de material amorfo convenientemente tratado térmicamente), es deseable *a priori* de otros análisis, una geometría de cintas lo más largas y delgadas posible a fin de facilitar su manipulación y evitar el crecimiento de cristales. Mediante esta técnica, la amortización de una material y la obtención de cintas con esas características es más fácil cuando la aleación es cercana a un eutéctico. En nuestro caso eso no es posible, por cuanto se desea obtener (luego del tratamiento térmico posterior) la mayor proporción posible del compuesto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , que es la fase con las propiedades magnéticas requeridas. La composición química por lo tanto debe ser cercana a la de este compuesto, con temperatura de fusión superior a las de composiciones vecinas (opuesto a la situación de un eutéctico). Debido a esto, las muestras óptimas obtenidas son cintas de espesor entre 10  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ , de ancho entre 1 mm y 1.5 mm y largo entre 0.5 cm a 4 cm. Las condiciones de las experiencias que arrojaron estos resultados son: velocidad de giro 5900 rpm, orificio del crisol de 0.55 mm, un pulso de corriente de forma cuadrada de 128 unidades de tiempo y 3 unidades de corriente (dichas unidades son indicaciones en las perillas selectoras del panel de control de la fuente Merlé Cat-Tig-410 y se desconocen sus equivalencias) y una diferencia de presión de 500 mmHg entre ambas cámaras del equipo al momento de fundir la muestra.

Es de notar que el equipo de solidificación ultrarrápido utilizado permite poco control de las variables del proceso: la fusión por arco no permite controlar adecuadamente la temperatura del líquido fundido; el motor que impulsa el cilindro refrigerador varía su velocidad de giro debido a la fricción con el argón presente y como la experiencia se realiza mientras la presión de gas varía, también lo hace la velocidad de giro del rodillo; la diferencia de presiones entre ambas cámaras del equipo es determinada sólo aproximadamente. Esto explica la poca repetitividad lograda en los resultados, aún realizando varias experiencias en las mismas condicio-

nes.

Los resultados experimentales logrados se corresponden con los predichos por modelos teóricos de fusión ultrarrápida para los valores de los parámetros utilizados. Según Liebermann<sup>6</sup> la mínima presión necesaria para vencer la tensión superficial del líquido y permitir que se inicie la expulsión del mismo desde el crisol a través del orificio es:

$$P_{min} = \frac{4\gamma}{\phi} \quad (1)$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial y  $\phi$  el diámetro del orificio. Utilizando los valores  $\gamma = 1.2$  N/m (valor correspondiente a una aleación de Fe-Ni-B<sup>6</sup> de similar densidad y punto de fusión a la que se utiliza en este trabajo) y  $\phi = 0.55$  mm, obtenemos  $P_{min} = 65$  mmHg, bien por debajo del valor utilizado por nosotros.

Cuando se obtiene una delgada cinta sólida, el caudal del líquido fluyendo hacia la superficie del rodillo debe ser igual al de la cinta que se forma:

$$A_l v_l = v_r w_c t_c \quad (2)$$

donde  $A_l$  y  $v_l$  son respectivamente la sección y velocidad del chorro líquido, y  $v_r$ ,  $w_c$  y  $t_c$  la velocidad tangencial del rodillo, el ancho y espesor de la cinta. De la ecuación de Bernoulli obtenemos la velocidad de impacto del líquido sobre la superficie del cilindro:

$$v_l^2 = \frac{2\Delta P}{\rho} \quad (3)$$

donde  $\Delta P$  es la diferencia de presión que impulsa al líquido a salir del crisol y  $\rho$  es la densidad del mismo ( $\rho = 7400$  kg/m<sup>3</sup>)<sup>6</sup>.

De la ec. (3) obtenemos  $v_l = 4.2$  m/s, y de la ec. (2) un espesor calculado para la cinta de  $t_c = 86$   $\mu$ m, que concuerda con los espesores observados de las cintas obtenidas.

Dado que el espesor de la cinta es un parámetro de extrema importancia (si se desea conseguir amorfo, la velocidad de enfriamiento debe ser muy alta), la microestructura resultante es fuertemente dependiente del mismo, y por lo tanto, de los factores que la determinan (ec. (2) y (3)): tamaño del orificio de salida del crisol, velocidad lineal del sustrato refrigerante y presión sobre el líquido fundido para expulsarlo del crisol. No tener un buen control del



Fig. 1: Fotografía de las muestras de Nd-Fe-B obtenidas en forma de cinta por solidificación ultrarrápida.

valor de estos parámetros explica la falta de repetitividad y diversidad del material sólido resultante.

#### RESULTADOS DE LA XRD.

Las medidas de difracción de rayos-X se realizaron utilizando radiación CuK. El patrón de difracción correspondiente a un conjunto de muestras descritas en el punto anterior como de condición óptima se muestra en la Fig. 2. En el mismo se observa un pico de gran ensanchamiento entre  $40^\circ$  y  $45^\circ$ , característico de una microestructura amorfa o de grano extremadamente fino. Superpuesto a este pico se observan otros picos correspondientes a reflexiones de Bragg de la fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B de celda tetragonal con parámetros  $a = 8.8\text{\AA}$  y  $c = 12.2\text{\AA}$ ; el pico de difracción más notable corresponde al plano (006). Estos resultados concuerdan con

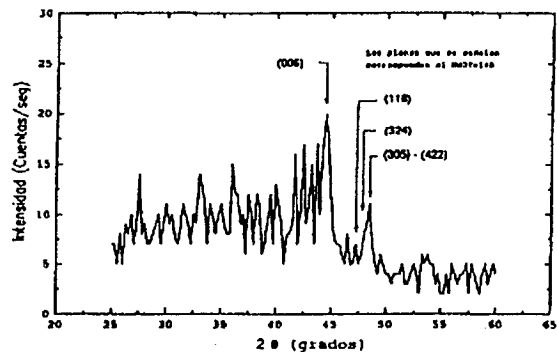


Fig. 2: XRD de Cintas de Nd-Fe-B obtenidas por solidificación ultrarrápida.

los obtenidos por J. Croat *et al.*<sup>7</sup>.

La Fig. 3 muestra el patrón de difracción correspondiente a cintas acomodadas de tal manera que se irradió la superficie opuesta al rodillo de enfriamiento. En ella se observa que los únicos picos que se superponen al correspondiente a una estructura amorfa es el difractado por planos (006) de la fase  $Nd_2Fe_{14}B$  mencionada. Esto indica que, además de material amorfo, han crecido pequeños cristales orientados presentando una textura tal que su eje *c* es normal al plano de la cinta.

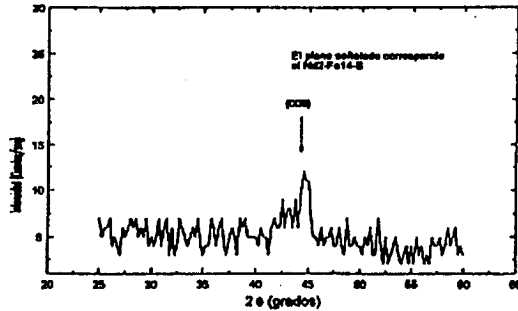


Fig. 3: XRD de Cintas de Nd-Fe-B obtenidas por solidificación ultrarrápida (incidencia de RX sobre la superficie opuesta al rodillo de enfriamiento).

#### RESULTADOS DE LA MICROSCOPIA ÓPTICA.

Para identificar las superficies expuestas a la radiación X, se utilizó la microscopía óptica, puesto que la cara de la cinta en contacto con el cilindro aparece con poros alargados y es más opaca; la cara opuesta es lisa y más brillante. Se observaron superficies de corte longitudinal y normal al plano de las cintas, las que fueron previamente pulidas y atacadas con Nital al 4 %, observándose una superficie lisa y brillante de tono uniforme. En muestras con geometría de polvo atacadas de la misma manera, se observó una estructura de crecimiento dendrítico. En cintas gruesas (espesor  $\geq 80 \mu m$ ), se observan zonas de estructura de granos y en algunos casos zonas de crecimiento dendrítico.

#### RESULTADOS DE LA SEM.

El análisis de la superficie de fractura de cintas obtenidas por solidificación ultrarrápida muestra

que las mismas fracturan como material amorfo (Fig. 4), excepto en algunas zonas donde es posible observar planos de decohesión cercanos a zonas de estructura de granos muy finos.

Sobre la cara de la cinta que estuvo en contacto con el rodillo se observa una superficie lisa con poros alargados y contornos redondeados. En zonas en que los poros son abundantes, dentro de los mismos aparecen trenes de pequeñas partículas como muestra la Fig. 5. En ambas caras se observaron también partículas prismáticas más grandes ( $\approx 5 \mu m$

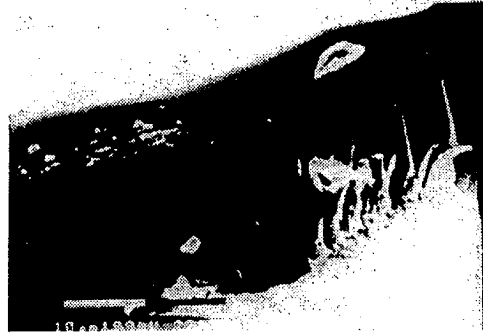


Fig. 4: Micrografía SEM de la fractura de una cinta de Nd-Fe-B obtenida por solidificación ultrarrápida.

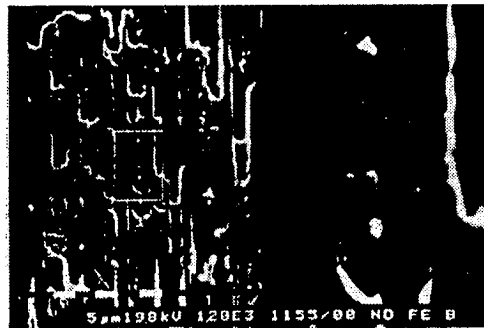


Fig. 5: Micrografía SEM de la zona de poros de una cara de una cinta de Nd-Fe-B obtenida por solidificación ultrarrápida.

de lado) y muy aisladas.

La Fig. 6 muestra el diagrama EDAX de una cinta, en el que se observa que sobresalen los picos de Nd y Fe, no detectándose otro elemento. En el volumen de la cinta (línea A en la Fig. 6) se observa que la altura relativa de los picos de Nd y Fe es

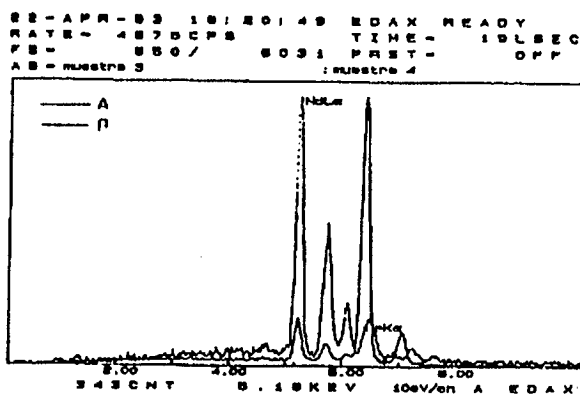


Fig. 6: Diagrama EDAX de una cinta de Nd-Fe-B obtenida por solidificación ultrarrápida. A: volumen de la cinta; B: partícula prismática.

similar el correspondiente a un análisis EDAX hecho en el material de partida, siendo la línea del Fe mucho más intensa que la del Nd. La línea B de la misma figura corresponde a un análisis de una de las partículas prismáticas mencionadas en el párrafo anterior: se observa una relación entre los picos que manifiesta enriquecimiento en Nd y baja concentración de Fe.

#### IV. CONCLUSIONES

– Se han obtenido muestras de aleación de Nd 18.5 % át.-Fe 74.5 % át.-B 7 % át. por medio de la solidificación ultrarrápida.

– El resultado óptimo para esta aleación son cintas de espesor entre 10  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ , de ancho entre 1 mm y 1.5 mm y largo entre 0.5 cm a 4 cm.

– Los valores de los parámetros que controlan esta experiencia y que han permitido estos resultados son: velocidad lineal del sustrato de 31 m/s,

orificio del crisol de 0.55 mm, y una diferencia de presión impulsora del líquido fundido de 500 mmHg.

– Los parámetros que más influyen sobre la característica final del producto son: la velocidad del sustrato, el tamaño del orificio del crisol, la presión impulsora del líquido y la temperatura del líquido.

– Las muestras obtenidas tienen estructura de una matriz amorfa dentro de la cual han crecido pequeños cristales de la fase magnética  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

– Los microcristales se orientan alineándose según su eje c normal al plano de la cinta.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CIMM por facilitarnos el material de partida para este trabajo; al Departamento de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche, en especial a la Dra. María Elena de la Cruz, por su disponibilidad y permitirnos utilizar el equipo de solidificación ultrarrápida; a la Ing. Silvia Dutrus por su asistencia con el SEM; y a CONICOR y CONICET por financiar parcialmente esta investigación.

#### REFERENCIAS

1. M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, Y. Matsuura; J. Appl. Phys. 55, 2083 (1984).
2. H. J. Buschow. Paper # 29, Procecd. "Supermagnets, Hard Magnetic Materials", Nato, Italia, 29.1 (1990).
3. K. Schnitzke, L. Shultz, J. Wecker, M. Katter; Appl. Phys. Lett. 55 (6), 587 (1990).
4. H. Tutzauer, P. Esquinazi, M. E. de la Cruz; Rev. Sci. Instrum. 51 (4), (1980) 546-7.
5. H. H. Liebermann, Mat. Sci. Eng. 43, 203 (1980).
6. Informe interno CIMM.
7. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton; J. Appl. Phys. 55 (6), 2078 (1984).