

Efeitos da Utilização de Mischmetal Nacional Sobre a Microestrutura de Ligas do Tipo Fe-(Nd_{0,5}+MM_{0,5})-B, MM = Mischmetal

Cleber S. Alves¹, Sérgio Gama², Esmet M. Ammar³ e Paulo R. Mei⁴

1, 4 - Faculdade de Engenharia Mecânica - DEMA/Unicamp - durutti@bitline.com.br

Caixa Postal 6080 -13.083-970 - Campinas - SP

2, 3 - Instituto de Física Gleb Wataghin, GPCM/Unicamp - gama@ifi.unicamp.br

Caixa Postal 6165 - 13.083-970 - Campinas - SP

RESUMO

A substituição parcial de Nd por MM brasileiro, rico em Cério, sobre a microestrutura de ligas do tipo Fe-(Nd+MM)-B foi estudada para ligas fundidas e tratadas a 1373K por 7 dias a partir de elementos com pureza de 99.9%. As composições das ligas estudadas foram Fe₇₅Nd_{7,5}MM_{7,5}B₈, Fe₇₄Nd₁₀MM₁₀B₆, Fe₇₅Nd₉MM₉B₇ e Fe₇₄Nd₉MM₉B₈ (% at.). Foram realizadas análises de difração de raios-x, microsonda eletrônica, metalografia óptica e microscopia Kerr. Os resultados mostram a formação de uma microestrutura trifásica formada pelo composto ferromagnético 14:2:1 (fase majoritária), uma fase rica em terras raras e outra fase estável cuja composição é Fe₂MM para a liga Fe₇₄Nd₁₀MM₁₀B₆ e Fe₄MMB₄ para as demais ligas estudadas. A análise de microscopia Kerr indica que essas ligas possuem domínios magnéticos muito intensos, confirmando a conservação da anisotropia da fase. Esses resultados mostram que a substituição estudada é viável para a produção de ímãs de alta performance e baixo custo no Brasil.

ABSTRACT

The partial replacement of Neodymium by Brazilian Mischmetal, Cerium-rich, has been studied on as cast and treated Fe-(Nd+MM)-B alloys by X-ray diffraction, thermomagnetic analysis, microprobe analysis and metallography. The compositions of the studied alloys were Fe₇₅Nd_{7,5}MM_{7,5}B₈, Fe₇₄Nd₁₀MM₁₀B₆, Fe₇₄Nd₉MM₉B₈ and Fe₇₅Nd₉MM₉B₇ (% at.). The specimens were prepared by arc melting, using 99,9% pure primary materials and treated at 1373K for 7 days. The metallography and X-ray diffraction patterns revealed that the microstructure of these alloys consist of a 14:2:1 matrix, a rare earth rich phase and another stable phase whose composition is Fe₂MM to Fe₇₄Nd₁₀MM₁₀B₆ alloy and Fe₄MMB₄ to the others ones. The Kerr microscopy confirm the phase's anisotropy. These results show the viability of that substitution to produce less expensive magnets with high performance in Brazil.

I - INTRODUÇÃO

Sabe-se que os ímãs à base de $Fe_{14}Nd_2B$, anunciados por Sagawa [1] e Croat[2] em 1984, são de grande importância do ponto de vista comercial, sendo que os principais desafios tecnológicos para a sua produção estão dominados. No entanto, um aspecto ainda é importante, e corresponde ao fato de que ele usa Neodímio puro ou em combinação com outras terras raras, também puras, que são adicionadas para melhorias de características específicas. Uma perspectiva de pesquisa nestes materiais corresponde à substituição das terras raras puras por Mischmetal, que é muito mais barato e abundante, sendo disponível em razoável quantidade no país.

No caso da fase 14:2:1 já foram tentadas substituições parciais do Nd por MM que apresentaram resultados animadores [3, 8-14].

Alves [14] estudou a substituição de Nd por MM em ligas fundidas na fase 14:2:1 (no DEQ/UFRN, em colaboração com o LMBT-UNICAMP), utilizando-se MM brasileiro, tendo-se obtido que a substituição é plausível até 50%. Até essa concentração obtém-se uma microestrutura bifásica constituída do composto $Fe_{14}MM_2B$ coexistindo com uma fase minoritária rica em terra rara, analogamente ao que acontece com as ligas à base de Nd [15FIDLER]. Até esse nível de substituição conseguiu-se um valor em torno T_c de $285^\circ C$, o que é muito razoável, visto que para liga comercial esse valor é de $315^\circ C$, ainda preservando a anisotropia da fase, manifestada pela preservação dos domínios magnéticos observados pela técnica de microscopia Kerr.

Para este trabalho, prepararam-se amostras do tipo Fe (Nd+MM) B, variando-se as concentrações de Fe e B, mas mantendo-se a proporção de 50% de Nd substituído, que foi o valor limitante sugerido por Alves [14], com o objetivo de avaliar os possíveis efeitos dessas variações, assim como do tratamento térmico, sobre a microestrutura resultante.

II- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Baseando-se no trabalho realizado por Alves [14], foram produzidas amostras com composições próximas às produzidas por ele, tomando como critério a sugestão do autor de que o valor limite para a substituição do Nd por MM é de 50%, com valores de Fe e B flutuando em torno dos valores adotados naquele trabalho. Na preparação, tomou-se o cuidado de se considerar a quantidade de Fe já presente na composição do mischmetal.

Foram preparadas amostras com 5g, utilizando-se Fe 99,98%, Nd 99,9% e Boro 99,5% (% em peso). A composição do mischmetal é mostrada na tabela 1.

TABELA 1: Composição do Mischmetal (fonte: Metalúrgica Fluminense).

Elemento	% em Peso
Ce	56
La	18
Nd	13
Pr	05
Y	02
Fe	02
O.T.	04

As amostras produzidas tiveram as seguintes composições: $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$, $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$, $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ e $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$. Essas amostras foram fundidas em

forno a arco de fusão, sob atmosfera inerte de Argônio, a uma pressão de 0,9atm e uma corrente de 120A. Para garantir uma boa homogeneização das amostras, cada uma foi fundida três vezes, tomando-se o cuidado de se virar a amostra ao final de cada fusão. Além disso, a construção do forno e a geometria do cadinho permitem que a amostra escorra e se misture durante a fusão. Para o tratamento térmico das amostras, após fundidas elas foram enroladas em folha de Tântalo, encapsuladas em tubos de Quartzo sob atmosfera de Argônio e dessa forma aquecidas a 1373K por uma semana em um forno resistivo construído no laboratório do GPCM (Instituto de Física) e resfriadas em água à temperatura ambiente. Em seguida, tanto as amostras fundidas quanto as tratadas foram partidas e embutidas em resina de Cobre a fim de ser caracterizado por microscopia ótica, incluindo a técnica de Efeito Kerr e microsonda eletrônica. Embutidas, as amostras foram lixadas, polidas com abrasivos à base de pasta de Diamante de até 1 μ m de granulometria e finalmente submetidas a um polimento fino (0,25 μ m) em uma politriz modelo MINIMET 1000 da BUEHLER. Para ambas as análises foi utilizado um microscópio da marca ZEISS, modelo NEOPHOT 32. O restante de cada amostra foi triturado em um pilão de aço e depois moído em um moinho de bolas de aço inoxidável. Tomou-se o cuidado de molhar o pó das amostras com Ciclohexano, a fim de evitar oxidação durante o processo de moagem. Após moídos, os pós foram colocados em uma câmara de vácuo até que o Ciclohexano tivesse se evaporado completamente, deixando os pós secos [15]. Esses pós foram utilizados para a análise de difratometria de raios-x.

Para a análise de microsonda eletrônica foi utilizado um instrumento marca JEOL modelo JXA-840A, do Lab. De Microscopia Eletrônica do DEMA/FEM/Unicamp, tendo sido empregada uma voltagem de aceleração de elétrons de 20 kV. Utilizaram-se como padrões os elementos Fe, Ce, La e Nd e foram feitas medidas em pelo menos 3 áreas diferentes da amostra para cada uma das fases existentes, tendo sido encontrados resultados semelhantes para as ligas como fundidas e para as tratadas.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - MICROSCOPIA ÓTICA E MICROANÁLISES

Na liga fundida Fe₇₄Nd₁₀MM₁₀B₆ (figura 1(a)), como mostrado na figura 1(a), foi verificada a coexistência de uma fase majoritária de composição Fe₁₄MM₂B (A), uma outra rica em terras raras (B), e uma terceira (C) para a qual a análise de microsonda eletrônica revelou uma composição muito próxima a da fase Fe₂MM (tabela 2). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Alves [14] para as amostras do tipo Fe₇₄(Nd_{1-x}MM_x)₂₀B₆.

TABELA 2: Resultado da análise de microsonda eletrônica para a fase (C) para a liga como fundida Fe₇₄Nd₁₀MM₁₀B₆.

Elemento	% Peso na Amostra	% Atômica na Amostra
Fe	46.78 ± 02.68	67.47 ± 2.19
Nd	05.43 ± 0.95	03.04 ± 0.61
Ce	50.99 ± 1.42	29.33 ± 1.54
La	00.29 ± 0.06	00.17 ± 0.04

Microestrutura semelhante a da liga Fe₇₄Nd₁₀MM₁₀B₆ foi observada para as demais ligas, tanto fundidas (figura 1(b) a 1(d)) como tratadas (figuras 2(a) e 2(d)), sendo que os resultados das medidas feitas pela técnica de microsonda eletrônica para as ligas tratadas

(tabela 3) mostram que a fase (C) possui uma composição próxima da fase Fe_4NdB_4 , o que nos fez sugerir a composição Fe_4MMB_4 para essa fase. Além disso, para todas as amostras tratadas, os grãos tanto de terras raras quanto do composto 4-1-4 apresentam-se maiores que para as ligas como fundidas, com exceção da liga $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$.

TABELA 3: Resultado da análise de microsonda eletrônica - EDS para a amostra tratada $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$ (R= Terras Raras Ce, La e Nd).

Fase	Elemento	Valor Médio	Desvio Padrão	Estequiometria
<i>Matriz</i>	Fe	87,35	0,47	14:2:1
	R	12,64	0,82	
<i>Grão Escuro</i>	Fe	38,36	1,82	Eutético
	R	65,50	3,81	
<i>Fase Clara</i>	Fe	77,69	0,88	4:1:4
	R	22,30	1,25	

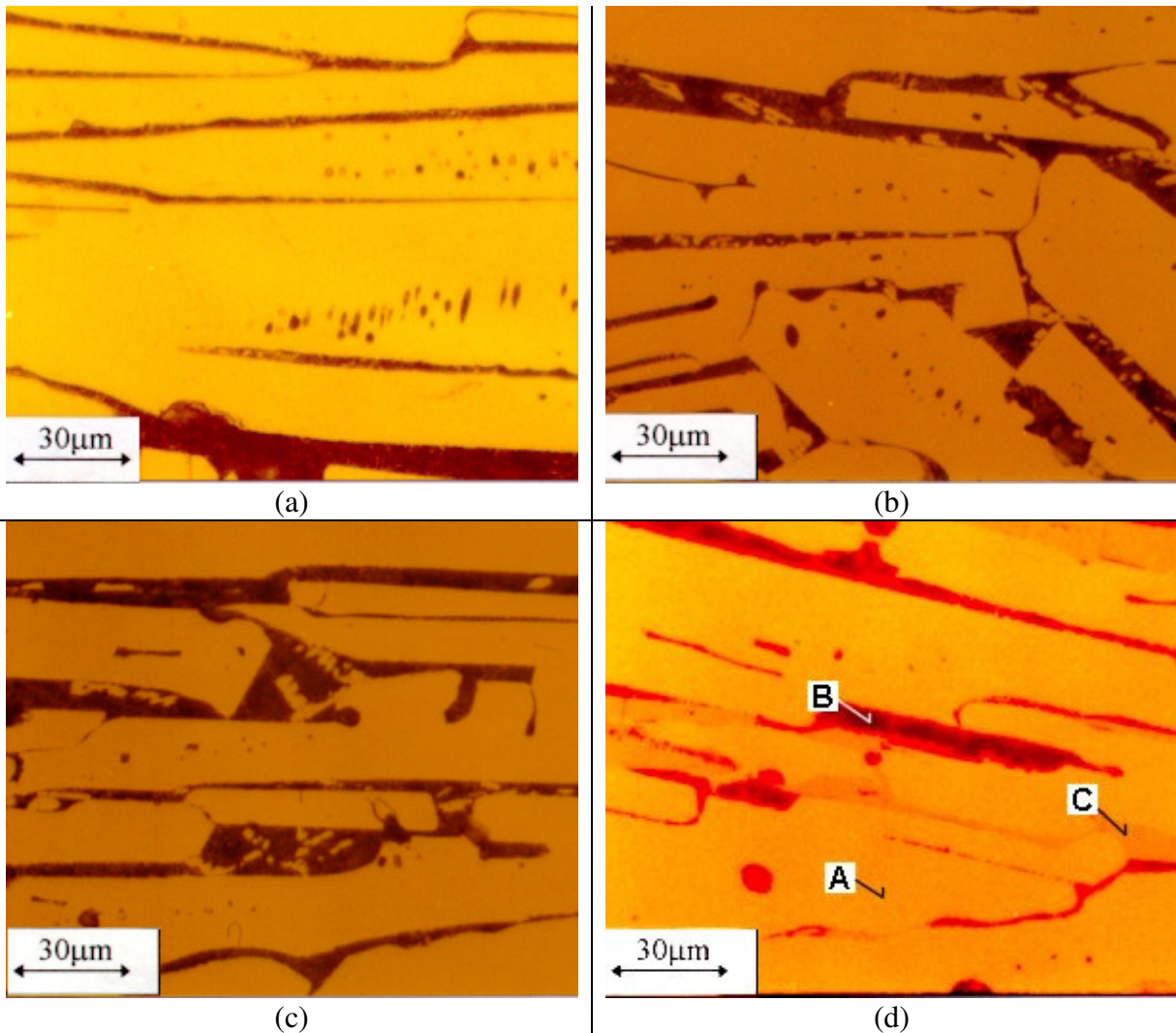


FIGURA 1: Micrografia das amostras como fundidas (a) $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$; (b) $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$; (c) $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$ e (d) $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$.

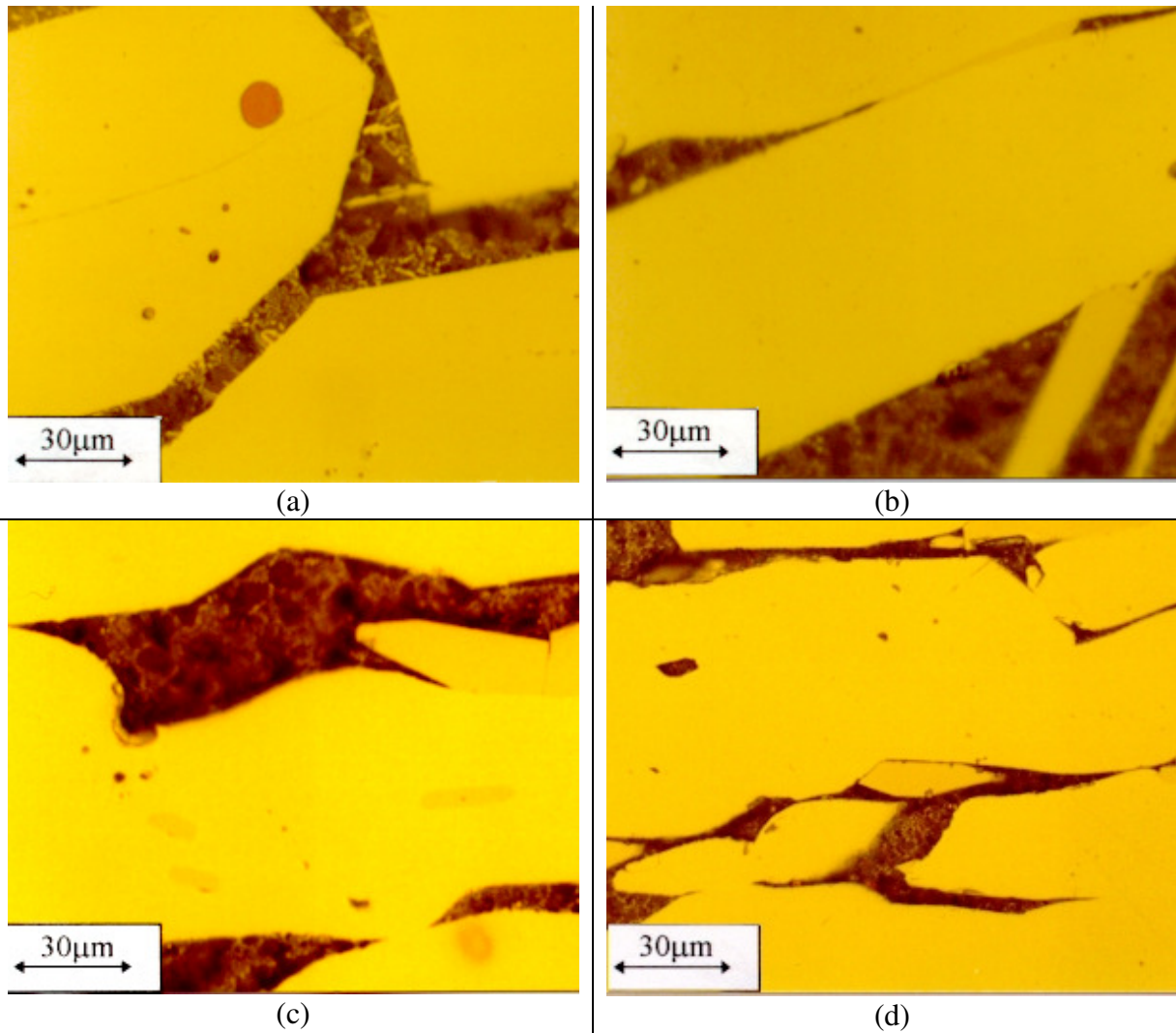


FIGURA 2: Micrografia das amostras tratadas (a) $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$; (b) $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_7$; (c) $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_8$ e (d) $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7,5}\text{MM}_{7,5}\text{B}_8$.

III.2 - MICROSCOPIA KERR

A partir das análises de microscopia Kerr, verifica-se que os domínios magnéticos do composto 14:2:1 são preservados em todas as amostras estudadas, o que garante que houve a preservação da anisotropia da fase. As figuras 3 e 4 mostram as microscopias Kerr resultantes para cada uma dessas amostras e percebe-se que os domínios magnéticos apresentam-se de forma semelhante em todas elas. Os domínios magnéticos podem ser notados na matriz, na forma de “franjas”.

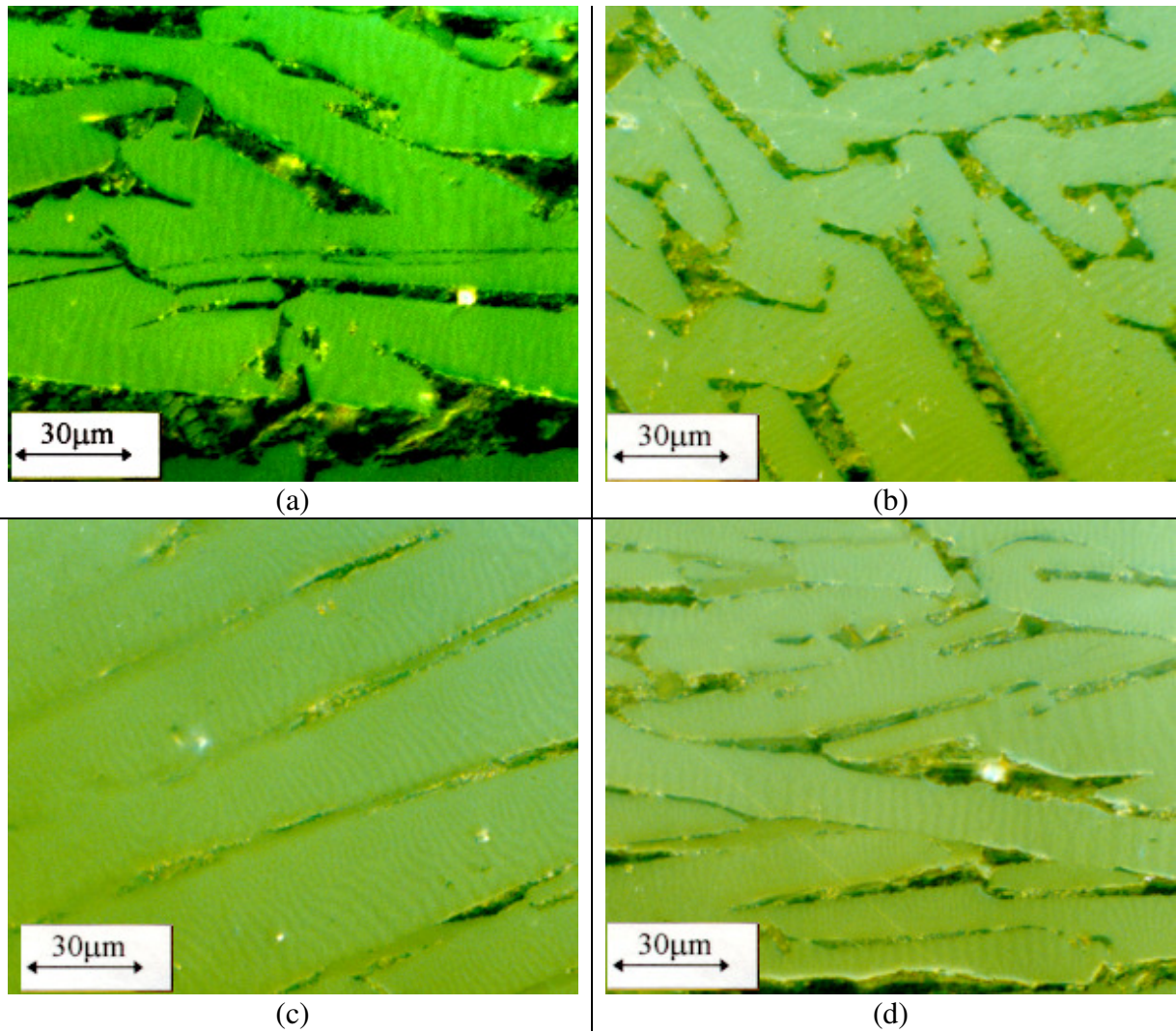
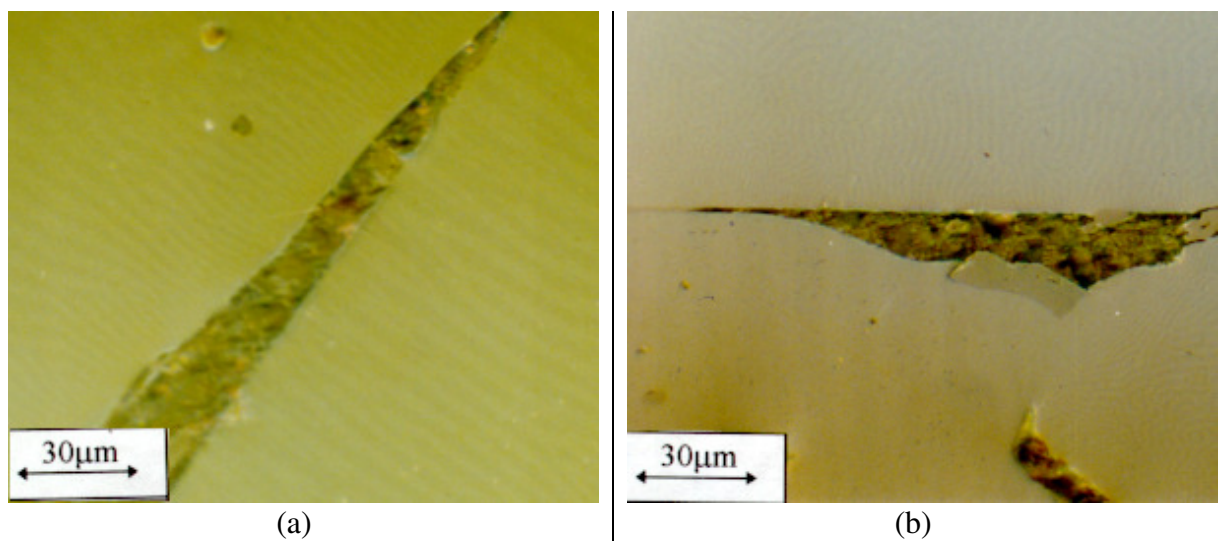


FIGURA 3: Microscopia Kerr das amostras fundidas (a) $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$; (b) $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_7$; (c) $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7,5}\text{MM}_{7,5}\text{B}_8$ e (d) $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_8$.



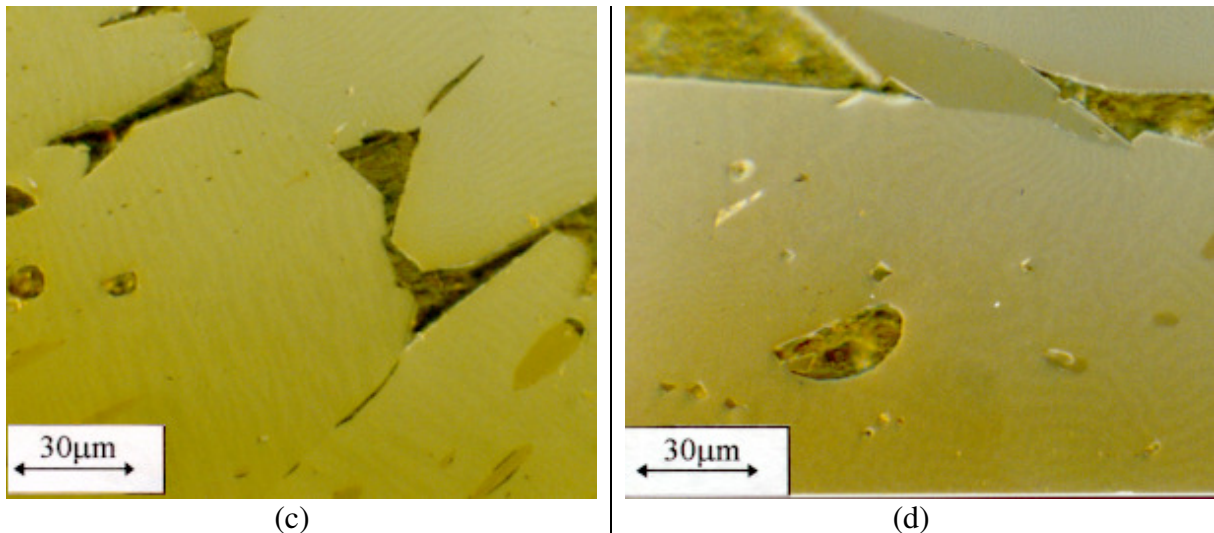


FIGURA 4: Microscopia Kerr das amostras tratadas (a) $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$; (b) $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_7$; (c) $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7,5}\text{MM}_{7,5}\text{B}_8$ e (d) $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_8$.

III.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

III.3.1 - LIGAS FUNDIDAS

A figura 4 mostra o difratograma da amostra $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$. Esse difratograma revela a existência de uma grande quantidade de reflexões correspondentes ao composto 14-2-1, além de reflexões a ângulos muito próximos ao do composto Fe_2Ce , como reportado por Alves[14], que determinou como responsável por esses picos de reflexão o composto Fe_2MM .

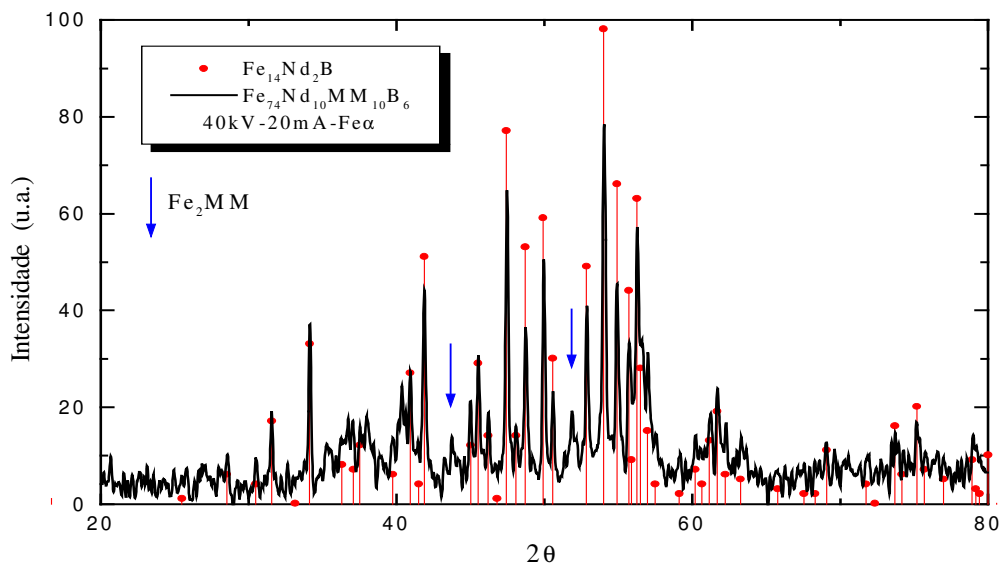


FIGURA 4: Padrão de difração para a amostra como fundida $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$.

A figura 5 mostra um detalhe da região onde os picos correspondentes ao composto 2:1 foram detectados, assim como os valores de reflexão encontrados no banco de dados para o

composto Fe_2MM . O deslocamento observado em relação aos ângulos de difração obtidos e os indexados a partir do JCPDS pode ser explicado pelo fato dos elementos terras raras presentes no Mischmetal, especialmente os elementos Ce e La, terem solubilizado nas fases presentes nessas ligas. Os demais difratogramas apresentaram um resultado semelhante ao da liga $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$ em relação ao composto 14:2:1, mas foram revelados picos de reflexão para os valores de 2θ iguais a 28° , $34,5^\circ$, 41° e 54° , variando-se a intensidade com que eles foram detectados. Usando o banco de dados JPCDS, obteve-se como prováveis responsáveis por esses picos extras os compostos: Fe_2O_3 , Fe_{23}B_6 , $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_3\text{B}_2$ e Fe_4NdB_4 . Comparamos então os difratogramas dessas amostras com os dados do JCPDS para os compostos Fe_2Ce , Fe_2O_3 e Fe_4NdB_4 levando em consideração os seguintes aspectos: o Mischmetal que nós utilizamos é rico em Cério; essas amostras terem uma composição muito próxima da comercial e a facilidade da formação de óxidos nesse tipo de ligas.

Duas reflexões, respectivamente a 2θ iguais a 28° e a 54° , estão bem próximas (deslocamento de $\approx 0,2^\circ$) de ângulos de difração referentes à fase 4-1-4, confirmando nossas suspeitas de que há uma pequena quantidade dela presente nessas ligas. Os outros picos estão deslocados também em aproximadamente $0,2^\circ$ em relação ao padrão de difração do composto Fe_2Ce (deslocamento para a esquerda) e do composto Fe_2O_3 (deslocamento para a direita).

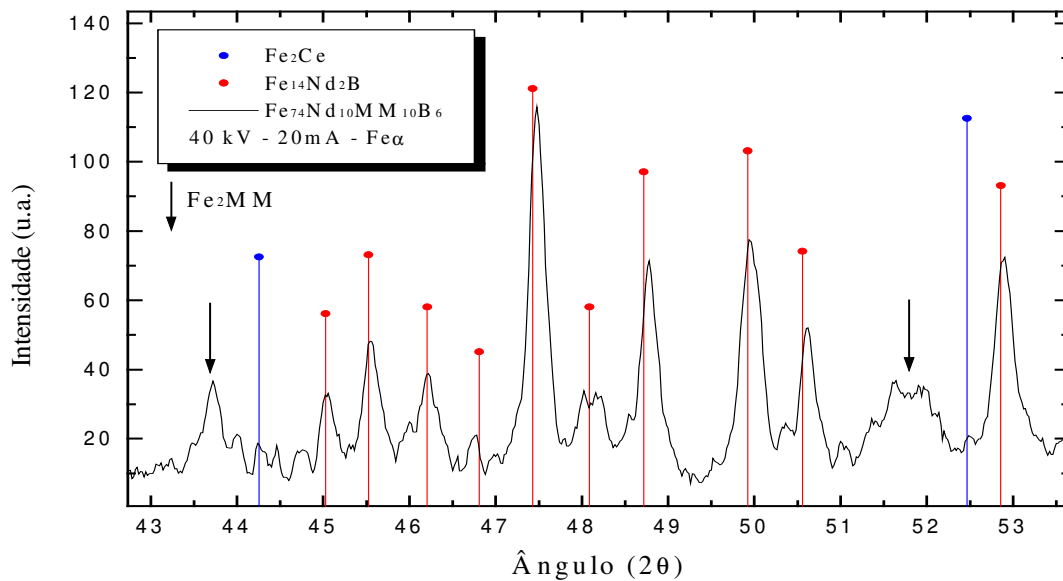


FIGURA 5: Detalhe da região de reflexão do composto Fe_2MM para o padrão de difração da amostra como fundida $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$.

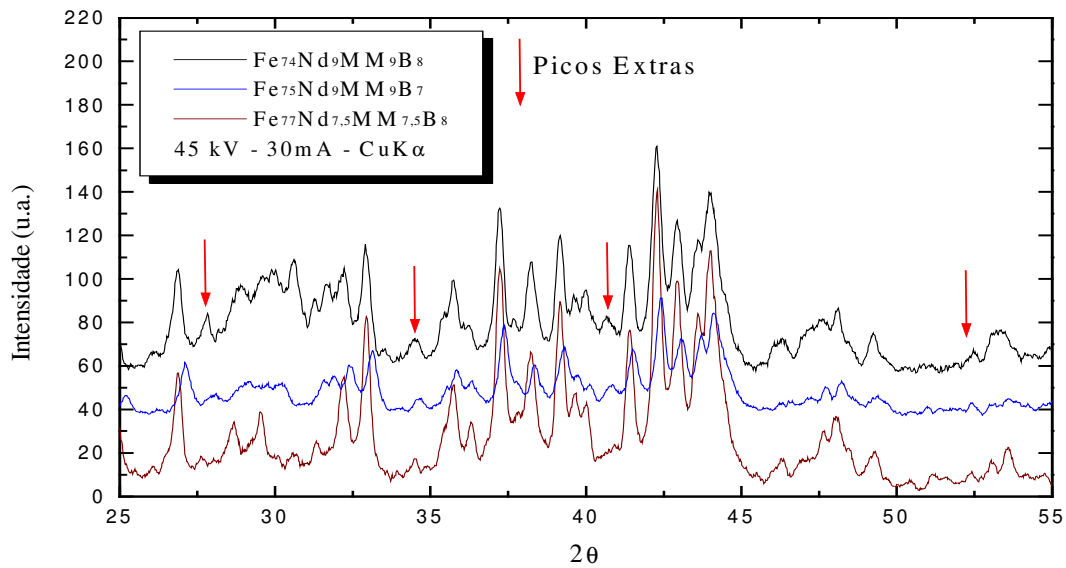


FIGURA 6: Padrão de difração para as amostras $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$, $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$ e $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$.

III.3.2 - LIGAS TRATADAS

Assim como revelado pela análise de microscopia ótica, os difratogramas obtidos para as amostras tratadas são semelhantes aos das amostras como fundidas. Observa-se que para todas essas amostras é grande o número de reflexões características do composto 14-2-1. Na figura 7 é mostrado o padrão de difração obtido para a amostra tratada $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$. Observa-se que para essa liga não foi verificada a existência de outras estruturas cristalinas além da do composto 14-2-1, o que garante a existência de uma quantidade muito pequena das outras fases que coexistem em sua microestrutura. Essa quantidade aumenta à medida que a estequiometria da liga se afasta da estequiometria da liga comercial, o que é confirmado pela presença cada vez maior de picos extras relacionados àquelas fases nessas ligas, como mostrado na figura 8.

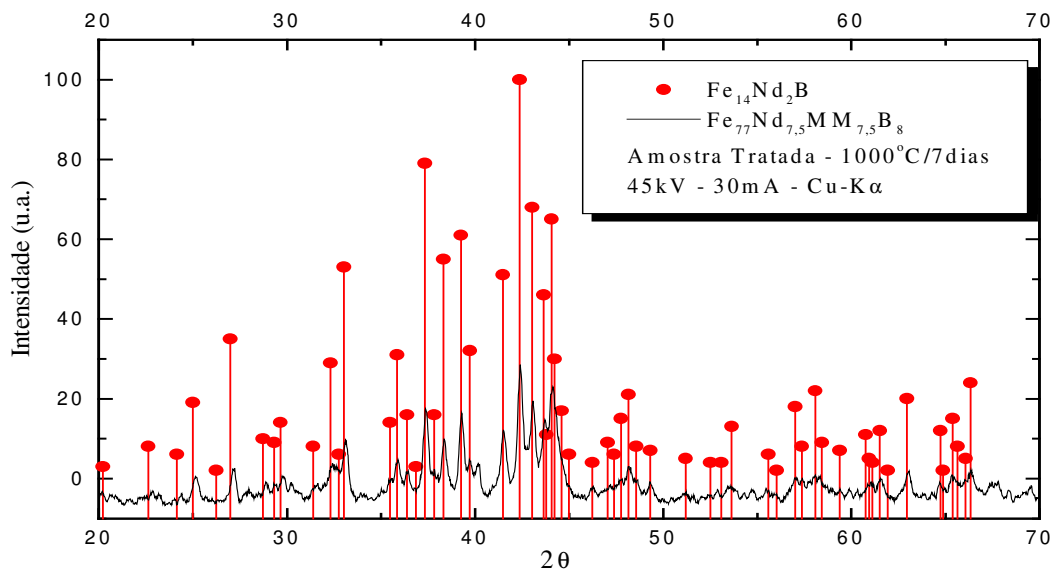


FIGURA 7 : Padrão de difração para a liga tratada $Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$.

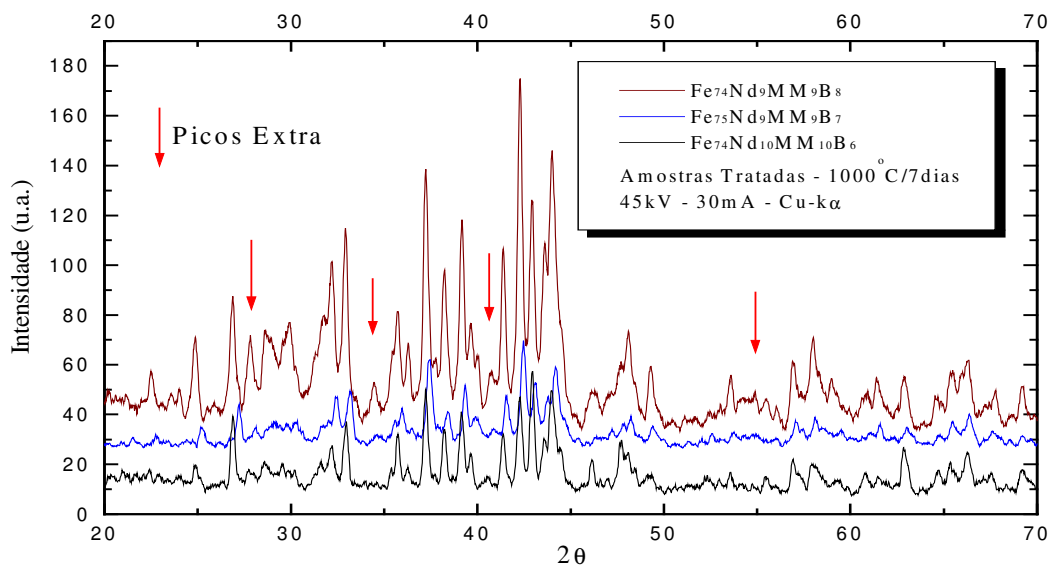


FIGURA 8: Superposição dos difratogramas obtidos para as amostras tratadas $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$, $Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$ e $Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$.

IV - CONCLUSÕES

Todas as ligas, fundidas e tratadas, apresentam em sua microestrutura a formação de um composto magneticamente duro 14-2-1; um eutético rico em terras raras e uma fase magnética mole, cuja composição é Fe_2MM para a liga $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ e Fe_4MMB_4 para as demais ligas em estudo.

Observou-se que a quantidade das fases que coexistem com o composto 14-2-1, tanto nas ligas como fundidas quanto nas tratadas, aumenta com a quantidade de Boro na liga, sendo

que a liga $Fe_{77}Nd_{7,5}MM_{7,5}B_8$, por ter uma composição muito próxima a da liga comercial à base de Fe-Nd-B, apresentou uma microestrutura semelhante a daquela, estando esses resultados de acordo com os relatados na literatura.

Os domínios magnéticos observados para todas as ligas confirmam a preservação da anisotropia da fase, fortalecendo a hipótese de que para uma substituição de até 50% de Nd por MM nacional essas ligas podem ser usadas na fabricação de ímãs permanentes de baixo custo.

V - BIBLIOGRAFIA

- [1]Sagawa, M; Fujimora, S., Togawa, H., Yamamoto, H and Matsuura, Y. , J. Appl. Phys. , v.55, n.4, p. 2083, 1984.
- [2]Croat, J.J., Herbert, J.F., Lee, R.W., Pinkerton, F.E., J. Appl. Phys., v.55, n. 6, p.2078, 1984
- [3]Patel, S. G. - US Patent Number 34862/87. Citado em “Improving the Properties of Permanent Magnets - A Study of Patent Applications and Other Literature”, Ed. Koper, G. H. M. and Terpstra, M. - Elsevier Applied Science, London and New York, 1991.
- [4]Coey, J. M. D. and Sun, H. , J. Magn. Magn. Matter. 87, pp. L251-L254, 1990
- [5]Coey, J. M. D.; Sun, H. and Otani, Y. , Proc. Intern. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys - Pittsburgh, Ed. Sankar, S. G. pp. 36, 1990.
- [6]Otani, Y.; Moukarika, A.; Sun, H.; Coy, J. M. D.; Devling, E. and Harris, I. R., J. Appl. Phys., v. 69, p.6735, 1991
- [7]Wendhausen, P. A. P.; Eckert, D.; Handestein, A. and Muller, K. H., J. Appl. Phys., v.73, n.10, p.6044, 1993.
- [8]Gong, W. and Hadjipanayis, G. C., J. Appl. Phys., v.63, n.8, p.3513, 1988.
- [9]Yang, Y. C.; Chan, H. Y.; Liu, Z. X.; Liao, B.; Xiang, B. and Ho, W., J. Appl. Phys., v.57, n.8, p.4115, 1985.
- [10]Boltich, E. B.; Oswald, E.; Huang, M. Q.; Hirosawa, S. and Wallace, W. E., J. Appl. Phys., v.57, n.1, p.4106, 1985.
- [11]Yamasaki, J.; Soeda, H.; Yanagida, M.; Mohri, K.; Teshima, N.; Kohmoto, O.; Yoneyama, T. and Yamaguchi, N., IEEE Trans. Magn., v.22, n.5, p.763, 1986.
- [12]Okada, M.; Sugimoto, S.; Ishizaka, C.; Takana, T. and Homma, M., J. Appl. Phys., v.57 n.1, p. 4146, 1985.
- [13]Jurczyk, M. , J. Magn. Magn. Mater., v.73, p.199, 1988.
- [14]Alves, C. S., Tese de Mestrado, DEQ/UFRN,1996
- [15]Mochida, K., Izumi, H., Shiomi, A., Iguchi, M. and Adachi, G., Rare-Earth Magnets and Their Applications - International Workshop, p.203, 1996.