

29-00575



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

"DESARROLLO DE IMANES PERMANENTES

A BASE DE Nd-Fe-B"

T E S I S

Que para obtener el grado de
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA-CERAMICA)

p r e s e n t a

MA. INES ROSALES VAZQUEZ



1990

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DESARROLLO DE IMANES PERMANENTES A BASE DE Nd-Fe-B.

CONTENIDO.

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTOS	1i
CONTENIDO	1
RESUMEN	2
OBJETIVOS	4
INTRODUCCION	5
CAPITULO 1.	
ANTECEDENTES	7
1.1. PANORAMA GENERAL	8
1.2. PRINCIPALES APLICACIONES	16
CAPITULO 2.	
CARACTERISTICAS DE LA MATERIA PRIMA	20
CAPITULO 3.	
DESCRIPCION DE LA PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. PREPARACION DE LA ALEACION	29
3.2. PREPARACION DEL MATERIAL MICROCRISTALINO POR EL METODO DE LAMINACION POR ROTACION ..	33
3.2.1. CONCEPTOS BASICOS	33
3.2.2. DESCRIPCION DEL EQUIPO	38
3.2.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES	41
3.3. PREPARACION DE LOS IMANES	45
3.4. EVALUACION MAGNETICA DE LOS IMANES	48
3.4.1. CONCEPTOS BASICOS	48
3.4.2. DESCRIPCION DEL EQUIPO DE PRUEBA.	50
CAPITULO 4.	
RESULTADOS Y DISCUSION	53
4.1. CARACTERIZACION DEL MATERIAL OBTENIDO	54
4.2. RESULTADOS DE LA EVALUACION MAGNETICA	65
CAPITULO 5.	
CONCLUSIONES	71
BIBLIOGRAFIA GENERAL	74
APENDICE I	77

RESUMEN

Se presenta un estudio realizado sobre materiales magnéticos a base de neodimio (Nd), hierro (Fe) y boro (B), enfocado a la preparación y evaluación de imanes permanentes, con el propósito de analizar la influencia que tienen los diferentes parámetros de proceso sobre las características finales del producto. Se describen detalladamente los diferentes procesos que se involucran en la preparación de estos imanes, los cuales básicamente son: preparación de la aleación a partir de los elementos metálicos; obtención de microcristales de esta aleación empleando un enfriamiento rápido por la técnica de laminación por rotación y finalmente preparación de los imanes a partir del material microcristalino. Se determinó que la aleación preparada mediante fusión por inducción era más homogénea que la obtenida por otras técnicas diferentes. En cuanto al proceso de enfriamiento rápido, se determinó que con velocidades de enfriamiento del orden de 10^5 °K/seg se lograba obtener la aleación con tamaños de grano en el intervalo de 0.6-2 micras. La caracterización de los subproductos obtenidos en cada etapa se realizó mediante difracción de rayos X, auxiliada por microscopía electrónica de barrido para el caso del material microcristalino. Los imanes que se prepararon son del tipo aglutinado, es decir, de aquéllos que requieren un material plastificante termofijo para su consolidación. La caracterización magnética final de estos imanes se realizó mediante la obtención e interpretación de sus ciclos de histéresis característicos para lo cual se utilizó un trazador de ciclos de magnetización. Los valores de densidad de energía magnética alcanzados están en el rango de 3.3 a 5.0 MGOe, los cuales son comparables y en algunos casos mejores que los reportados por otros grupos de investigación.

ABSTRACT.

A study on magnetic materials based on neodymium (Nd), iron (Fe) and boron (B) oriented to prepare and evaluate these permanent magnets is reported. The purpose of the present work is to analyze the different parameters involved in the production process of these magnets and how they affect the final product properties. Each of the different stages involved in the preparation of these materials is described in detail. Basically these are: alloy preparation with the metallic elements, microcrystal production of this alloy by means of rapid quenching through the melt spinning technique, and finally thermosetting resin bonded magnet preparation using the microcrystalline material prepared. It is obtained that the homogeneity of the alloy prepared by induction melt procedure is higher than that obtained by other techniques. Regarding rapid quenching, it is determined that using cooling rates of 10^5 °K/sec it is possible to obtain grain sizes of 0.6-2 micrometers. To characterize the subproducts in the different stages, X-ray diffraction assisted by scanning electron microscopy for the microcrystalline material was employed. The magnets prepared are bonded type, that is, they require a thermosetting resin to consolidate. The final magnetic evaluation of these magnets is made using a magnetometer to sketch the hysteresis loop. The maximum energy product has a value between 3.3 and 5.0 MGOe. The characteristics of the magnets obtained in this work are remarkably good, and in some cases better than those reported by other groups.

OBJETIVOS.

El objetivo principal de este trabajo es el de lograr, a nivel laboratorio, la fabricación de imanes permanentes a base de neodimio-hierro-boro (Nd-Fe-B), cuyas características magnéticas sean comparables a aquéllas que presentan los materiales magnéticos de importación del mismo tipo.

Además de lo anterior, se pretende analizar y definir las diferentes etapas de fabricación para la obtención de estos materiales magnéticos y los parámetros de proceso involucrados en cada una de ellas.

Para lograr los objetivos principales de este desarrollo se han planteado como objetivos secundarios los siguientes:

1.- Lograr la preparación de una aleación de composición nominal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, utilizando un sistema de fusión de los elementos metálicos en atmósfera inerte y/o al vacío.

2.- Controlar el tamaño de grano de las aleaciones obtenidas mediante un enfriamiento rápido empleando la técnica de laminación por rotación en atmósfera inerte y/o al vacío, para lograr un material microcristalino.

3.- Determinar la composición final de la aleación, de las muestras microcristalinas y de los imanes terminados empleando difracción de rayos X.

4.- Determinar la distribución del tamaño de grano en el material microcristalino preparado mediante microscopía electrónica de barrido.

5.- Identificar el aglutinante adecuado para la preparación de los magnetos, determinando su concentración óptima para compactar el material microcristalino, de manera que se obtenga un imán aglomerado cuyas características magnéticas no se vean seriamente afectadas por la presencia del plastificante.

6.- Determinar las condiciones idóneas para el curado de la resina empleada en la fabricación de los imanes en cuanto a tiempo y temperatura.

7.- Finalmente, se pretende evaluar magnéticamente los imanes obtenidos comparando estos resultados con los que se reportan en la literatura y con los que se obtengan en la evaluación de materiales de importación.

INTRODUCCION.

A partir de 1983, cuando por primera vez se reportaron los nuevos materiales magnéticos permanentes de Nd-Fe-B, se desencadenó una gran actividad de investigación y desarrollo alrededor de estos materiales, debido a sus características magnéticas sobresalientes, mismas que no presentaba ninguno de los magnetos permanentes conocidos a esa fecha. Adicionalmente, prometían un costo menor que el de los imanes de Samario-Cobalto (Sm-Co), los que hasta entonces ofrecían las mejores propiedades magnéticas.

Los imanes permanentes pueden ser de tipo isotrópico o anisotrópico. Los primeros son aquéllos que presentan las mismas características magnéticas en todas las direcciones, mientras que los segundos tienen una dirección preferencial de magnetización, a lo largo de la cual dichas propiedades se acentúan. Los imanes isotrópicos, como los aquí desarrollados, pueden ser a la vez aglutinados o sinterizados para consolidarlos en una forma dada.

El presente trabajo se enfocó al desarrollo de imanes isotrópicos de tipo aglutinado, y su presentación se hace en cinco capítulos y un apéndice a lo largo de los cuales se describen los diferentes aspectos relevantes de este estudio. Al final de cada capítulo se presenta la bibliografía específica sobre el tema tratado en dicho capítulo. El contenido particular de cada uno de estos capítulos se da a continuación.

En el Capítulo 1 se presenta un panorama general de la situación actual de estos imanes ubicándolos dentro del contexto de diversos materiales magnéticos permanentes que se conocen. El propósito de esto es comprender la importancia relevante que tienen en cuanto a propiedades magnéticas se refiere, justificando de este modo el gran impacto que han causado en la tecnología de los imanes permanentes. Se señalan también algunos aspectos de la relación entre propiedades magnéticas y costo para diversos materiales permanentes.

En el Capítulo 2 se describen las características relevantes de la materia prima empleada, enfocándose principalmente a los aspectos sobresalientes de los elementos de tierras raras, que es el grupo químico al que pertenece el neodimio. La presentación de esta información es con el fin principal de ayudar al entendimiento del origen de las características magnéticas del compuesto intermetálico que es objeto de este estudio ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), fundamentadas en las características magnéticas de la materia prima empleada. Además de lo anterior, se presenta la abundancia natural de esta materia prima con respecto a aquélla que en su fabricación emplean los imanes de samario-cobalto (Sm-Co), imanes

que hasta la aparición de los basados en neodimio (Nd-Fe-B) presentaban las mejores propiedades magnéticas disponibles. Esto es con el propósito de enfatizar uno de los factores que han permitido alcanzar un comportamiento magnético mejor por menos costo en los imanes de Nd-Fe-B.

En el Capítulo 3 se especifican detalladamente las condiciones y parámetros de proceso experimentales bajo los cuales se prepararon estos materiales magnéticos. La descripción experimental de la fabricación se hace en tres etapas que son las siguientes: 1) preparación de la aleación en la composición estequiométrica requerida ($Nd_2Fe_{14}B$), 2) fusión y enfriamiento rápido de dicha aleación por el método de laminación por rotación para obtener el material en estado microcristalino, y 3) preparación de los imanes a partir de este material. Se presenta también la descripción de la técnica de evaluación magnética empleada para la caracterización del producto final, la cual se basó en el uso de un trazador de curvas de histéresis. A lo largo de este capítulo, e inicializando las diferentes secciones, se presentan también los conceptos teóricos básicos para lograr una mejor comprensión y justificación de la técnica empleada.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados logrados en la evaluación de la composición de los diferentes materiales obtenidos a lo largo de las diversas etapas del proceso de fabricación y del producto final (muestras de imanes), la cual se realizó por difracción de rayos X. Asimismo, se presentan los resultados arrojados por el análisis microestructural efectuado por microscopía electrónica de barrido sobre el material preparado por enfriamiento rápido. Finalmente en este capítulo se reportan los valores alcanzados de los diferentes parámetros magnéticos que definen la calidad de un imán. La mayor parte de los resultados se presentan en forma comparativa con aquéllos que se reportan en la literatura y con los obtenidos en la evaluación composicional y magnética de muestras de importación.

En el Capítulo 5 se describen las conclusiones a que se llegó una vez terminado el trabajo. Estas conclusiones se enfocan tanto a la parte de definición de los parámetros de proceso en las diferentes etapas de fabricación como a la parte de los resultados obtenidos en la caracterización composicional, estructural y magnética de los subproductos y de los imanes terminados.

En el Apéndice que se presenta al final del trabajo, se abunda sobre algunos conceptos importantes en el área de magnetismo, para una mejor comprensión de los diferentes términos y conceptos empleados a lo largo del texto.

Finalmente, se da un listado de la bibliografía general consultada para la realización de este trabajo.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

CAPITULO 1. ANTECEDENTES.

1.1 PANORAMA GENERAL DE LOS IMANES DE Nd-Fe-B.

El desarrollo de los materiales magnéticos permanentes a lo largo de varias décadas, se ha enfocado al mejoramiento de sus propiedades y funcionamiento magnéticos (1,2). Durante la década de los treintas se desarrollaron los materiales de alnico (una aleación de aluminio, níquel y cobalto), cuyas propiedades magnéticas se mantienen hasta 300 °C, lo cual los hace adecuados para aplicaciones a altas temperaturas. Estos materiales satisfacen aproximadamente la cuarta parte de la demanda mundial de materiales magnéticos permanentes.

Los imanes permanentes de ferrita (a base de óxidos de hierro, bario y/o estroncio) descubiertos en los años cincuentas, satisfacen alrededor del 50 % de la demanda mundial de materiales magnéticos. Estos constituyen la fuente más barata de energía magnética, con un costo de aproximadamente 1.5 dls/lb, lo que representa la mitad del costo de los materiales de alnico.

Sin embargo, la densidad de energía teórica de los materiales de alnico es de aproximadamente 7 MGOe, mientras que las ferritas presentan 3.6 MGOe de densidad de energía.

Como respuesta a la demanda de imanes de mejor calidad para máquinas eléctricas miniaturizadas, durante los años sesentas se desarrollaron los imanes de samario-cobalto (Sm-Co). Estos materiales presentan una densidad de energía de hasta 56 MGOe, lo que los hace adecuados para aplicaciones en las que el espacio es de importancia crucial. No obstante sus buenas propiedades, sus aplicaciones se han visto limitadas debido a su alto costo que es de aproximadamente 60 dls/lb, por lo que la fracción del mercado que abarcan es de sólo 17 %.

A fines de 1983, se reportaron por primera vez los materiales magnéticos permanentes a base de neodimio, hierro y boro (Nd-Fe-B) (3,4), cuyas ventajas principales son su bajo costo y sus propiedades magnéticas sobresalientes. Esto trajo como consecuencia un aumento en las actividades de investigación y desarrollo sobre estos materiales a nivel mundial, los cuales constituyen ahora una nueva familia de imanes permanentes.

Los imanes de Nd-Fe-B presentan densidades de energía teóricas de 64 MGOe (5), y a nivel laboratorio se han alcanzado valores de alrededor de 50 MGOe para imanes anisotrópicos, es decir, para aquéllos que presentan una dirección preferencial de magnetización. Según algunas estimaciones de mercado, se cree que el costo de estos materiales será de aproximadamente 15 dls/lb, dentro de algunos años. Asimismo, se estima que para 1995 estos materiales participarán con un 22% del mercado mundial de imanes permanentes. En la Figura 1.1 se aprecia como los imanes a base de tierras raras han modificado la tendencia de crecimiento del producto de energía de los materiales magnéticos permanentes (6).

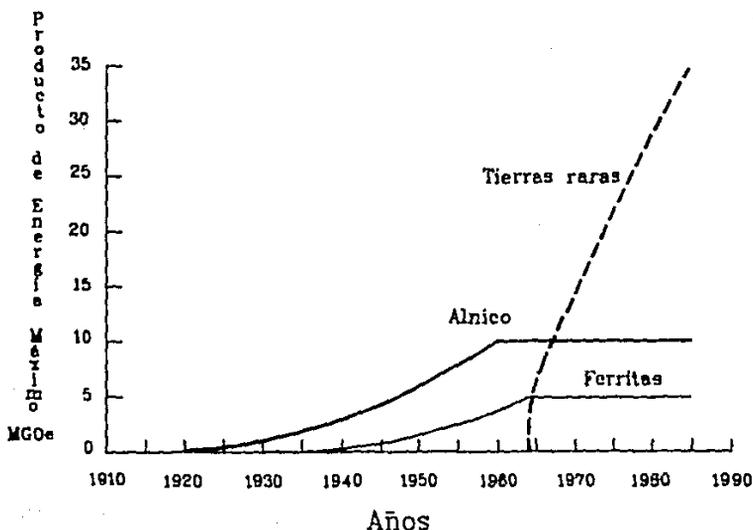


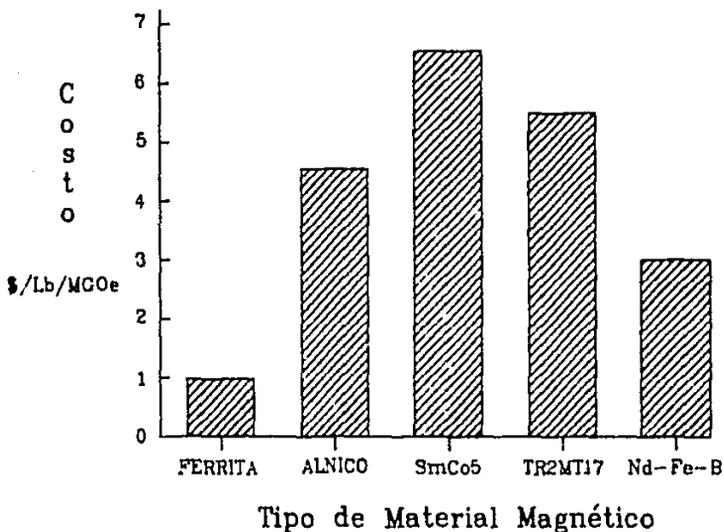
FIG. 1.1 DESARROLLO TECNOLÓGICO DE ALGUNOS MATERIALES MAGNÉTICOS PERMANENTES

En un tiempo no mayor de 5 años, los imanes permanentes de tierras raras han logrado densidades de energía mayores que las que presenta cualquier otro material magnético conocido. La Tabla 1.1 resume las densidades de energía y el mercado de los principales materiales magnéticos permanentes que se conocen (7), mientras que la Figura 1.2 muestra esquemáticamente el costo de estos mismos materiales.

TABLA 1.I
 PROPIEDADES COMPARATIVAS DE DIVERSOS MATERIALES
 MAGNETICOS PERMANENTES ANISOTROPICOS.

TIPO DE MATERIAL	PRODUCTO DE ENERGIA BH _m áx (MGOe)	COSTO (dls/lb)	MERCADO (%)
ALNICO	7.0	3.3	25
FERRITAS	3.6	1.5	50
Sm-Co	56.0	60.0	17
Nd-Fe-B	64.0	40.0	22*

*Estimación para 1995. Los otros datos corresponden a 1988.



TR = Tierra Rara
 MT = Metal de Transición

FIG. 1.2. COSTO DE DIFERENTES MATERIALES MAGNETICOS

De las muchas fases intermetálicas que se forman entre los elementos de tierras raras y los metales de transición 3d fuertemente magnéticos como Fe y Co, algunas son ferromagnéticas y otras ferrimagnéticas (Ver Apéndice I). Algunas combinan una magnetización de saturación y una temperatura de Curie elevadas con una marcada anisotropía, lo que las hace aptas como materiales magnéticos permanentes.

A partir de 1960 se desarrollaron dos familias de imanes basados en TRCo_5 y $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$ (TR = tierra rara) ⁽⁸⁾, encontrándose también que los compuestos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ tenían temperaturas de Curie demasiado bajas (60°C para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$) para poder emplearse como imanes. Este problema se enfrentó en dos formas diferentes.

En ausencia de fases de equilibrio adecuadas, se propuso obtener las fases binarias metaestables por enfriamiento rápido. Posteriormente se examinaron las fases ternarias conteniendo boro, basándose en las investigaciones previas sobre metales amorfos que empleaban boro como un medio excelente para estabilizar los elementos de transición ferromagnética en una estructura no cristalina, aunque de hecho no se requería una aleación amorfa de TR-Fe-B, sino microcristales de una fase ternaria tetragonal.

Alternativamente, se trató de obtener nuevas fases TR-Fe completamente estables mediante la adición de un tercer elemento. Esta opción estaba restringida por la necesidad de obtener una fase ternaria genuina y no una pseudobinaria, además de que el tercer elemento debía estar presente en una concentración muy pequeña, para no dañar seriamente la magnetización. Como consecuencia, en 1983 se anunció un producto de energía de 36 MGOe, para una aleación ternaria de composición $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, con una temperatura de Curie de 312 °C. La aleación se componía principalmente de una nueva fase cristalina tetragonal de composición $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ^(3,4).

La estructura tetragonal $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ genera una anisotropía con eje preferencial de magnetización tanto para el neodimio como para el praseodimio, y sólo requiere una pequeña cantidad de boro para estabilizarse (~ 1% en peso).

En los elementos magnéticos con electrones 3d, como Fe, Co y Ni, las fuertes interacciones de intercambio 3d estabilizan el ordenamiento ferromagnético a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Sin embargo, como las interacciones de campo cristalino son mayores que el acoplamiento de espín orbital, normalmente el momento magnético total y el campo anisotrópico que presentan son bajos. Como el valor del campo anisotrópico en un sistema uniaxial representa un máximo en la coercitividad, las propiedades de los imanes permanentes de elementos de transición 3d se ven limitadas por su coercitividad relativamente baja.

Lo contrario ocurre con los elementos de tierras raras, los cuales pueden presentar anisotropías elevadas, puesto que sus momentos magnéticos son grandes. Sin embargo, en este caso las interacciones magnéticas 4f son mucho menores que las 3d, por lo que el estado paramagnético se alcanza aún a temperaturas menores que la ambiente. En consecuencia, en los compuestos metales de transición-tierras raras ricos en los primeros, coexisten el magnetismo 3d y el 4f. Las correlaciones 3d estabilizan la temperatura de ordenamiento por arriba de la temperatura ambiente, mientras que la anisotropía 4f permanece a temperatura ambiente, debido a las interacciones magnéticas 4f-3d.

Aunque por razones económicas es deseable desarrollar imanes basados en Fe, ninguno de los compuestos binarios TR-Fe presenta a temperatura ambiente las propiedades magnéticas básicas necesarias para tener una coercitividad elevada. Estas propiedades se encuentran en forma sobresaliente en la fase de composición $Nd_2Fe_{14}B$.

La celda unitaria de la estructura cristalina tetragonal de esta fase es la que aparece en la Figura 1.3, y se ha determinado mediante difracción de rayos X en un monocristal⁽⁵⁾. En la figura, se aprecia como los átomos de Nd están distribuidos en dos sitios diferentes que presentan simetría (mm). Los átomos de Fe se ubican en seis sitios diferentes, y los átomos de boro en un sitio de simetría (mm). La estructura se puede describir como una secuencia de capas de átomos de Fe y capas de átomos de Nd y Fe. Las capas de Fe son de dos tipos. Los átomos de Fe, de cuatro diferentes sitios, forman una primera malla de hexágonos distorsionados y una segunda se forma por átomos de Fe de un solo tipo. Esta última capa se encuentra entre dos capas principales de Fe, por lo que sus átomos ocupan el centro de un antiprisma hexagonal. La siguiente capa, arriba y abajo de esta secuencia de tres capas de Fe, consiste de una red triangular de átomos de Nd, Fe y B. Los átomos de Nd forman rombos y ocupan el centro de un prisma hexagonal, mientras que los átomos de boro están en el centro de un prisma trigonal de átomos de Fe.

Los imanes basados en tierras raras han ocasionado ya una revolución en el diseño de diversos dispositivos eléctricos, pero debido a su costo elevado sus aplicaciones se habían restringido enormemente a pesar de sus propiedades magnéticas. Esto ha sido solucionado en gran medida por los imanes de Nd-Fe-B que ofrecen mejores propiedades a menor costo. En la Figura 1.4, se muestran las propiedades magnéticas típicas de algunos de estos materiales con respecto a las que presentan los imanes de neodimio.

Los imanes de Nd-Fe-B se desarrollaron simultánea e independientemente por dos diferentes procesos, que son:

- a).- Metalurgia de Polvos, empleado por la compañía japonesa "Sumitomo Special Metals Co."

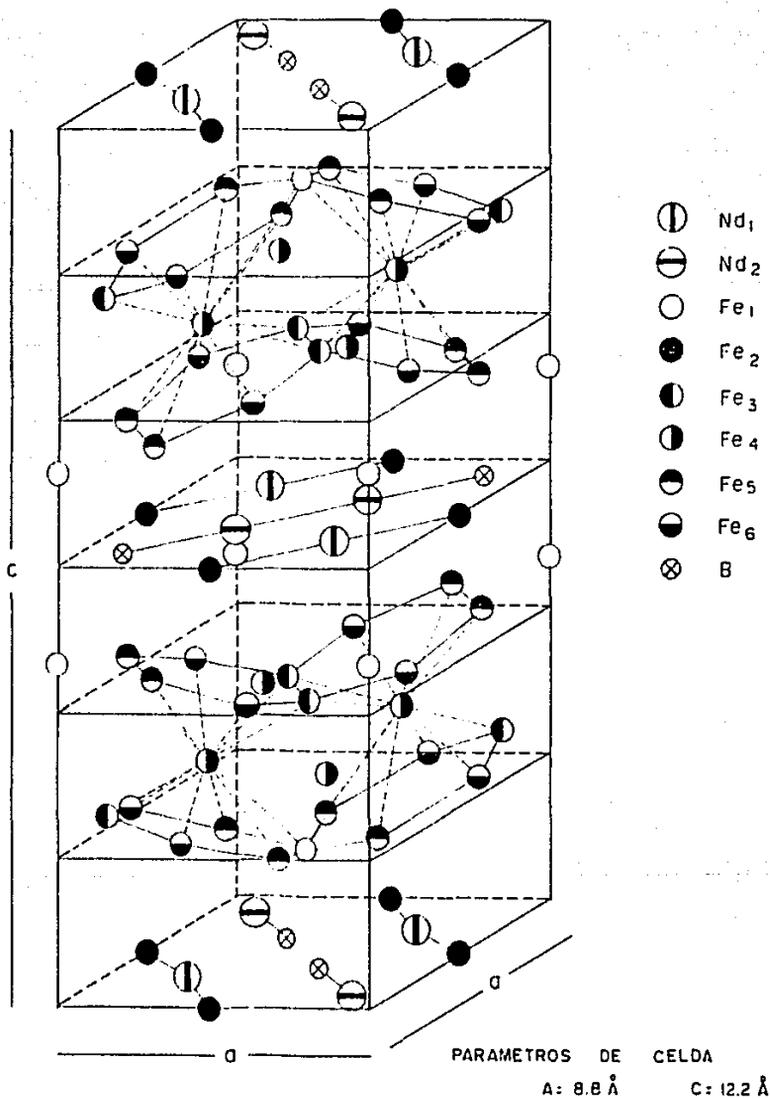


FIG. 1.3 ESQUEMA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

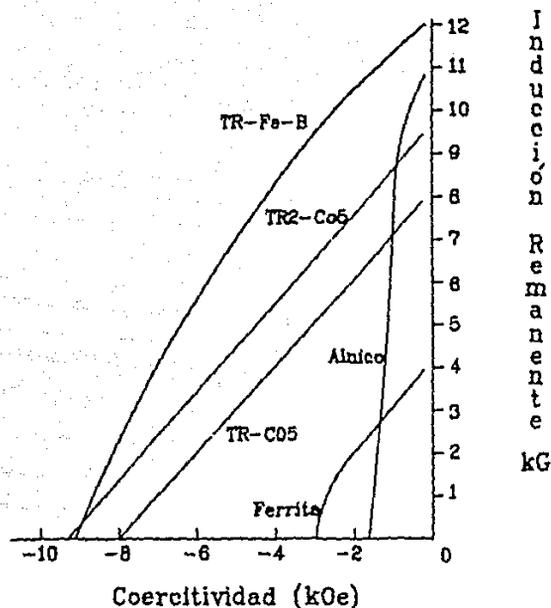


FIG. 1.4 CURVAS DE DESMAGNETIZACION DE DIVERSOS MATERIALES MAGNETICOS PERMANENTES.

b).- Enfriamiento Rápido de la aleación, desarrollado por la compañía Norteamericana "General Motors Co." (7).

En la técnica de metalurgia de polvos, la aleación preparada en la composición estequiométrica se tritura y muele hasta alcanzar tamaños de partícula del orden de 1-2 micras, de manera que se formen partículas de monodominios magnéticos. Esto por supuesto debe hacerse totalmente en atmósfera inerte, ya que el material se oxida fácilmente. El material pulverizado se compacta en una forma determinada y finalmente se sinteriza para darle consistencia.

La diferencia principal entre ambas técnicas de fabricación de estos imanes, radica en la forma de producir los monodominios magnéticos. En la técnica de enfriamiento rápido la aleación preparada se funde y se le enfría a velocidades del orden de 10^5 - 10^6 °K/seg, para obtener un material con cristales extremadamente pequeños. El material microcristalino así obtenido se tritura, se compacta y se le da un tratamiento térmico.

Los imanes aglutinados de Nd presentan una magnetización o inducción residual (Br) de 4.5 KG y una fuerza coerciva (Hc) de 3.9 KOe, con un producto de energía del orden de 4 MGOe (9).

La fuerza magnética de los imanes de Nd, al igual que la de otros, disminuye notablemente con el aumento de temperatura, la cual se regenera parcialmente cuando la temperatura disminuye a sus niveles normales. Las pérdidas irreversibles se deben en parte al coeficiente de temperatura de la inducción residual que es de 0.09 %/°C (para los de Sm-Co es de 0.045 %/°C, 0.2 %/°C para las ferritas y 0.018 %/°C para los materiales de alnico). La corrosión y la facilidad de oxidación de los imanes de Nd reducen también sus propiedades magnéticas. Pero la aleación de Nd-Fe-B se protege en gran medida de estos factores cuando se prepara en forma de material aglutinado con plastificantes adecuados (10).

Sin embargo, a pesar de esta desventaja se espera que los imanes basados en Nd-Fe-B sean cada vez más competitivos en costo (se estima que su costo llegará a ser de 1 dll/MGOe) con respecto a los de samario, es decir, se espera que su costo sea de un 20-30 % menor del costo de estos últimos, debido principalmente a la mayor abundancia natural del Nd (24 ppm con respecto a 6.5 ppm del Sm).

Además, el Fe y el B empleados para la fabricación de estos imanes tienen un costo menor y una mayor disponibilidad, mientras que el cobalto usado en los imanes de Sm es mucho más caro y de menor disponibilidad por tratarse de un material con aplicaciones bélicas.

La densidad de los imanes sinterizados de neodimio es de 7.4 gr/cm³, que es un 13% menor que la de los imanes de samario. En la tabla siguiente se muestran algunas de las propiedades relevantes de la fase tetragonal de Nd₂Fe₁₄B.

TABLA 1.II
PRINCIPALES PROPIEDADES DE LA ALEACION DE Nd₂Fe₁₄B

Estructura	Tetragonal
Parámetros de red	a = 8.8 , c = 12.2
Unidades fórmula/celda	4
Atomos/celda	68
Simetría	P4 ₂ /mm
Temperatura de Curie	310 °C
Constante anisotrópica	3.5 x 10 ⁷ erg/cm ³
Magnetización de saturación....	1.35 Teslas

1.2 PRINCIPALES APLICACIONES DE LOS MATERIALES MAGNETICOS PERMANENTES

Para que un material magnético permanente pueda aplicarse en tecnología, debe cumplir ciertas características básicas como son:

- 1.- Buena estabilidad térmica,
- 2.- Temperatura de Curie elevada,
- 3.- Producto de energía elevado,
- 4.- Inducción remanente y coercitividad adecuados,
- 5.- Estabilidad mecánica y química,
- 6.- Facilidad de moldeo por maquinado o sinterizado,
- 7.- Disponibilidad y bajo precio de la materia prima.

En la práctica, ningún material que presente una temperatura de ordenamiento magnético T_c (temperatura de Curie) inferior de 200 °C es útil. Los materiales empleados como imanes permanentes deben tener una temperatura crítica mayor que la temperatura de operación de muchos dispositivos eléctricos y electrónicos, la cual llega a ser de 170 °C. Además de lo anterior, estos materiales no deben presentar deterioro a la temperatura de operación, ya que esto dañaría las propiedades magnéticas.

Un nuevo material magnético permanente que presente mejores características en cuanto a densidad de energía, tendrá un impacto en dos diferentes aspectos. A saber:

- 1).- Reemplaza otros materiales en aplicaciones ya existentes.
- 2).- Genera aplicaciones nuevas, que no han sido consideradas.

El reemplazo de otros materiales es de gran importancia para el éxito comercial de un material nuevo. Esto es fácil en aquellos casos en que la curva de desmagnetización del nuevo material sea semejante a la del material anterior, de modo que se emplea la misma línea de operación.

En principio, los imanes permanentes de tierras raras se aplican en todos los casos en que se han empleado otros imanes en el pasado. Sin embargo, debido a la mejor calidad y mayor producto de energía de estos materiales, un simple cambio o reemplazo de unos a otros no es significativo, por lo que para aprovechar al máximo sus propiedades, se requieren nuevos principios de diseño.

La principal ventaja de los materiales magnéticos a base de Nd-Fe-B es su densidad de energía sobresaliente, es decir, que para obtener un mismo campo magnético y una misma energía magnética almacenada con estos imanes, se requiere uno más ligero y pequeño. Lo anterior significa que muchos equipos podrán reducirse por un factor de 3 a 10 en cuanto a peso y/o volumen y sin embargo presentar un mejor funcionamiento.

Estos imanes, debido a sus propiedades magnéticas superiores, tienen aplicación en una gran variedad de dispositivos y en muchos campos de la tecnología. Algunos de esos usos se resumen en la tabla siguiente (6,11).

TABLA 1.III
 APLICACIONES DE LOS IMANES DE Nd-Fe-B

FABRICACION AUTOMOTRIZ:	
Arrancadores	Ventiladores
Elevadores de vidrios	Velocímetros
Accionadores de asientos	Alternadores
Limpiaparabrisas	Frenos
Seguros de puertas	Indicadores de nivel
ARTICULOS DOMESTICOS:	
Computadoras personales	Copiadoras
Grabadoras	Audífonos
Videograbadoras	Micrófonos
Televisores	Teléfonos
Relojes	Juguetes
Refrigeradores	
INSTRUMENTACION:	
Sensores	Espectrómetros de RMN
Interruptores	Reguladores
Transductores	Separadores magnéticos
Relevadores	Robots
OTRAS:	
Aplicaciones médicas	
Aplicaciones espaciales.	

Debido a su producto de energía sobresaliente, los nuevos imanes de Nd-Fe-B han tenido un gran impacto sobre el diseño de todos los dispositivos que emplean imanes permanentes, pero particularmente en la fabricación de motores. Un motor ordinario que emplee estatores y rotores energizados eléctricamente

presenta una eficiencia promedio del 35 %. La substitución de estos electroimanes por imanes permanentes aproximadamente duplican la eficiencia del motor. Para el caso de motores grandes, este reemplazo no es de ayuda significativa en cuanto a eficiencia, sin embargo, su uso disminuye el tamaño de los motores en forma relevante. Esta reducción en el tamaño y peso de los motores es de gran importancia en equipo móvil.

Una de las aplicaciones más importantes de estos imanes es aquella que se refiere al transporte (12). La compañía "Magnetic Transit of America, Inc." (MTA), subsidiaria de la "Westinghouse Transportation Systems International", está introduciendo en Norteamérica un sistema de transporte urbano magnéticamente suspendido, empleando imanes de neodimio. Las ventajas principales de este sistema de transporte son:

- 1.- Mejor distribución del peso del vehículo.
- 2.- Reducción en el tamaño del sistema.
- 3.- Reducción del ruido.
- 4.- Reducción del costo de mantenimiento.

En la tabla siguiente se presentan las expectativas de producción de los imanes sinterizados de Nd-Fe-B (13), (excluyendo los de tipo aglutinado).

TABLA 1.IV.
EXPECTATIVAS DE PRODUCCION DE IMANES
SINTERIZADOS DE Nd-Fe-B*

PAIS	AÑO			
	1988	1990	1995	2000
Estados Unidos	240	450	1500	3000
Japón	370	1030	3000	6000
Otros	40	120	500	1000
Total	650	1600	5000	10000
Precio (dls/Kg)	250	210	180	150

* Los valores se dan en ton/año.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- M.I. Rosales, "DESARROLLO DE OXIDOS MAGNETICOS PARA GRABACION. PROCESO DE FABRICACION Y METODOS DE EVALUACION DE LA MATERIA PRIMA Y PRODUCTOS", Estudio Interno IIE/30/31/2023/EI-003/P/87.
- 2.- R. Miranda, M.I. Rosales, S. Chattopadhyay, "DESARROLLO DE TINTAS MAGNETICAS Y DISPOSITIVOS DE PRUEBA EMPLEADOS PARA SU EVALUACION", Memorias XII Congreso de la Academia Nacional de Ingenieria, 1986.
- 3.- M. Sagawa, S. Fujimura, et al., "NEW MATERIAL FOR PERMANENT MAGNETS ON A BASE OF Nd AND Fe", J. Appl. Phys. 55(6), 1948, pp 2083-7.
- 4.- J. Croat, J. Herbst, et al., "HIGH-ENERGY PRODUCT Nd-Fe-B PERMANENT MAGNETS", Appl. Phys. Lett. 44(1), 1984, pp 48-9.
- 5.- D. Givord, H. Li, "CRYSTAL CHEMISTRY AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE $R_2Fe_{14}B$ FAMILY OF COMPOUNDS", en "Nd-Fe Permanent Magnets, Their Present and Future Applications"; editor I.V. Mitchell, Elsevier Applied Publishers 1985.
- 6.- K. Vollbrecht, "CHANGING PERMANENT MAGNET TECHNOLOGY", IEEE Trans. Mag. 21, 1985, pp 144-7.
- 7.- "AN ATTRACTIVE PROPOSITION", Electrical Review, Vol 221, No. 5, 1988, pp 36-7.
- 8.- K.J. Strnat, "PERMANENT MAGNETS BASED ON 4f-3d COMPOUNDS", IEEE Trans. on Magnetics., MAG 23(5), 1987, pp 2094-9.
- 9.- W. F. Bleeke, "NEODYMIUM BREAKS THE MOLD FOR MAGNETS", Machine Design, Sep. 1986, pp 67-70.
- 10.- J. W. Fiepke, "NEODYMIUM PROMISES LOW-COST HIGH-STRENGTH MAGNETS", Machine Design, Jan. 1985, pp 94-6.
- 11.- W.E. Wallace, "RARE EARTH-TRANSITION METAL PERMANENT MAGNET MATERIALS" J.P. S.S. Chem. 16, 1985, pp 127-62.
- 12.- R. Rudershausen, "PERMANENT MAGNETS IN TRANSPORTATION", presented at "The Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnet Market" Feb. 26-28, Cal. USA 1989.
- 13.- M. Yokokura, "UPDATED JAPANESE MARKET SITUATION IN NdFeB MAGNET APPLICATIONS", presented at "The Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnet Market" Feb. 26-28, Cal. USA 1989.
- 14.- K.J. Strnat, "A GLOBAL OVERVIEW OF RARE EARTH MAGNET TECHNOLOGY", presented at "The Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnet Market" Feb. 26-28, Cal. USA 1989.

Capítulo 2

CARACTERISTICAS
DE LA MATERIA PRIMA

CAPITULO 2.
CARACTERISTICAS DE LA MATERIA PRIMA.

ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS.

Las tierras raras o lantánidos constituyen un grupo de 15 elementos, cuyas características químicas son similares. Sus números atómicos están comprendidos entre 57 y 71, siendo todos ellos metales en estado elemental. La gran similitud que presentan en sus propiedades físicas y químicas, además del hecho de que la mayoría de ellos se presentan en un mismo mineral, justifican la considerable dificultad para separar unos de otros. En la Tabla 2.I se muestra la abundancia natural de estos elementos (1). Nótese la mayor abundancia del neodimio con respecto al samario.

TABLA 2.I
ABUNDANCIA NATURAL DE LOS ELEMENTOS LANTANIDOS LIGEROS.

ELEMENTO	SIM.	N.A.	ABUNDANCIA (ppm)
Lantano	La	57	19.0
Cerio	Ce	58	44.0
Praseodimio	Pr	59	5.6
Neodimio	Nd	60	24.0
Prometio	Pm	61	-
Samario	Sm	62	6.5
Europio	Eu	63	1.0

No obstante la diversidad de minerales en los que se encuentran estos elementos, más de 95 % de su abundancia total está concentrada en tres minerales que son:

Bastnasita. Es la principal fuente de tierras raras a nivel mundial. Este mineral está constituido por fluorocarbonatos de estructura hexagonal ($TRFCO_3$, TR = tierra rara), cuyo contenido de lantánidos es de 70-80 % TR_2O_3 . Este mineral presenta contenidos de óxido de neodimio de 13-15 % y se encuentra principalmente en pegmatitas y depósitos de granito.

Monasita. Este mineral está constituido por fosfato de torio y tierras raras ((Th-TR)PO₄). La estructura cristalina que presenta es monoclinica y su contenido de óxido de neodimio es de 15-20%. Se encuentra principalmente en pegmatitas y rocas graníticas.

Xenotima. Está constituido por fosfatos de tierras raras (TRPO₄) que presentan una estructura tetragonal. El contenido de lantánidos es de 55-70 % TR₂O₃ con contenidos de Nd₂O₃ de 2 a 5%.

La preparación de los metales de tierras raras a partir de sus correspondientes óxidos es una labor difícil, debido a su rango amplio de puntos de fusión (800-1650°C) y a su excesiva reactividad en estado líquido (2,3)

Las características peculiares de las tierras raras derivan en gran medida de los electrones internos de la capa 4f a medio llenar. A diferencia de los electrones 3d y 4d de la primera y segunda serie de transición, respectivamente, los cuales se proyectan a la periferia de los átomos, influyendo en los estados de oxidación posibles, los electrones 4f están protegidos por ocho electrones de los orbitales 5s² y 5p⁶, por lo que su significado químico es mínimo, lo que permite las marcadas semejanzas entre estos elementos.

El estado de valencia normal de los elementos de tierras raras es 3+, el cual se forma perdiendo los dos electrones 6s y uno de la capa 4f; sin embargo, en ocasiones es un electrón 5d el que se pierde.

De igual forma que muchos de los elementos de transición, la mayoría de los metales lantánidos y sus compuestos son fuertemente paramagnéticos¹, es decir, tienden a alinearse paralelamente a un campo magnético. El paramagnetismo está asociado a los electrones no apareados, los cuales contribuyen al momento magnético. En los lantánidos estos electrones son los que ocupan los orbitales 4f, mismos que no intervienen en la formación de enlaces químicos.

Debido a que los electrones 3d y 4d de las dos primeras series de transición pueden intervenir en la formación de enlaces químicos, sus momentos magnéticos pierden la contribución orbital cuando forman complejos, mientras que los lantánidos mantienen dicha contribución.

¹ Los materiales paramagnéticos son aquéllos que tienen una permeabilidad mayor que la del vacío.

El cerio, el praseodimio y el neodimio, al igual que el lantano, se oxidan lenta pero continuamente en aire, por lo que pueden manejarse al aire sólo por periodos cortos (*). En la Tabla 2.II se muestran algunas de las características relevantes del neodimio.

TABLA 2.II
CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL NEODIMIO

PROPIEDAD	MAGNITUD	UNIDADES
Temperatura de Fusión	1024.0	°C
Temperatura de Ebullición	3027.0	°C
Densidad	7.0	gr/cc
Calor Especifico (25 °C)	0.045	cal/gr
Calor de Fusión	1.70	kcal/gr-at
Calor de Vaporización	69.0	Kcal/gr-at
Energía de Ionización	145.0	Kcal/gr-mol
Electronegatividad	1.2	Esc. Pauling
Resistencia Eléctrica (25 °C)	64.3	microhm-cm
Estructura Cristalina	Hexagonal	
Momento Magnético	3.3	magnetones
Transición de Fase	860.0	°C

La estructura cristalina del neodimio es de tipo hexagonal, con secuencia de empaquetamiento A-B-A-C-A-B-A-C-A, cuyos parámetros de red son: $a = b = 3.6582 \text{ \AA}$ y $c = 11.802 \text{ \AA}$. Esta estructura se mantiene hasta $860 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual ocurre una transición de fase a una estructura del tipo cúbica centrada en el cuerpo con parámetros de red $a = b = c = 4.13 \text{ \AA}$. La estructura se muestra en la Figura 2.1.

El costo inicial relativamente elevado de los imanes de Nd-Fe-B se debe principalmente al costo del neodimio, que es de aproximadamente 35 dils/lb. La razón de esto es que el neodimio no se separaba de los demás elementos de tierras raras debido al mercado limitado que tenía, de manera que sus aplicaciones eran en forma combinada con otros lantánidos.

A pesar de la capacidad instalada de refinación (1000-1500 ton/año), su empleo se limitaba a 500 ton/año, principalmente en la industria del vidrio y cerámica y como agente aleante en la industria metalúrgica.

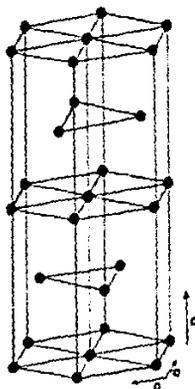


FIG. 2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL NB.
Estructura Hexagonal con Secuencia
de Empaquetamiento A-B-A-C.

Sin embargo, como resultado de la creciente demanda de este elemento en el área de materiales magnéticos, se estima que su costo se abatirá a 8-12 dls/lb. Una reducción adicional del costo puede darse si la demanda es suficientemente grande (mayor de 1500 ton/año, que es la capacidad instalada de producción) para justificar el desarrollo de equipo especial para su refinación.

Las concentraciones de tierras raras económicamente atractivas se encuentran en carbonatitas, pegmatitas y complejos ígneos. En México, la provincia de rocas alcalinas situada al noreste del país constituye un ambiente favorable para la existencia de carbonatitas; sin embargo, no se ha reconocido este tipo de rocas.

En el área de "El Picacho" en la sierra de Tamaulipas, se ha documentado mineralización de lantánidos, lo que ofrece expectativas interesantes para la exploración de este tipo de ambientes. Igualmente se presentan ambientes geológicos adecuados en los cuerpos pegmatíticos de Oaxaca y en las fosforitas marinas de Baja California Sur⁽⁴⁾. En las rocas intrusivas alcalinas de "El Picacho", se han encontrado dos minerales propios de tierras raras con contenidos que alcanzan un 2% de TR_2O_3 , principalmente de torio e itrio⁽⁵⁾, mientras que en las pegmatitas de Oaxaca se han identificado y separado torio, lantano y cerio⁽⁶⁾.

HIERRO.

El hierro presenta dos transiciones de fase. Una de ellas se presenta a 910 °C con el cambio de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc, $a = 2.866 \text{ \AA}$) a una cúbica centrada en las caras (fcc, $a = 3.647 \text{ \AA}$) y la otra ocurre a 1400 °C con la inversión a una estructura bcc ($a = 2.936 \text{ \AA}$) nuevamente. Las principales características del hierro se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 2.III
CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL HIERRO

PROPIEDAD	MAGNITUD	UNIDADES
Temperatura de Fusión	1536.0	°C
Temperatura de Ebullición	3000.0	°C
Densidad	7.87	gr/cc
Calor Específico (100 °C)	0.12	cal/gr
Calor de Fusión	3.67	Kcal/gr-at
Calor de Vaporización	84.6	Kcal/gr-at
Energía de Ionización	182.0	Kcal/gr-mol
Constante Anisotrópica	4.8×10^5	Erg/cm ³
Temperatura de Curie	770	°C
Estructura Cristalina	bcc	
Momento Magnético	2.22	magnetones

La producción de hierro en México fue de más de 5 millones de toneladas en 1985 (7). El hierro empleado para este desarrollo fue grado reactivo con un costo de \$150,000/Kg (27 dls/lb).

HIERRO-BORO.

La mayor parte del FeB producido se consume en la industria del acero. Sin embargo, su mercado se ha ampliado debido a su uso en metales amorfos y materiales similares, obtenidos por enfriamiento rápido y, recientemente debido a su utilización en estos nuevos materiales magnéticos de neodimio.

La producción de boro en 1985 fue de 460 ton, mientras que la capacidad instalada de producción es de 590 ton/año. Tomando como base el consumo desarrollado actualmente, la duración de las reservas mundiales de boro, cuya fuente principal es Turquía, será de casi 400 años (8). El costo del FeB_{1,2} empleado fue de 3-4 dls/lb.

La Tabla 2.IV muestra la composición de la materia prima empleada de acuerdo a lo reportado por los proveedores.

TABLA 2.IV
COMPOSICION DE LA MATERIA PRIMA EMPLEADA

NEODIMIO.		HIERRO.	FeB _{1.2}		
96.0	% mín Nd	99.00	% mín Fe	18.42	% B
3.0	% máx Pr	0.02	% máx Cl	0.27	% máx C
0.5	% máx TR	0.01	% máx S	0.07	% máx Al
0.1	% máx C	0.2	% máx Mn	2.5	% máx Si
0.15	% máx Fe	0.1	% máx Cu	balance de Fe	
0.15	% máx Al	0.02	% máx Zn		
0.15	% máx Ta	0.01	% máx Cr		
0.15	% máx Ca				

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- N.E.Topp, "THE CHEMISTRY OF THE RARE-EARTH METALS", Elsevier Publishing Co., Netherlands, 1965.
- 2.- J.B. Hedrick, "AVAILABILITY OF RARE EARTHS", Ceramic Bulletin Vol. 67, No. 5, 1988, pp 858-61.
- 3.- K.A. Gschneidner, "HANDBOOK ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF RARE EARTHS", North Holland Publishing Co. 1979.
- 4.- M. Elias, R. Rubinovich, R. Lozano, "CONTEXTO GEOLOGICO DE LAS TIERRAS RARAS", III Simposio Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras, Dic. 1987, Gto. México.
- 5.- R. Rubinovich, R. Lozano, M. Elias, "MINERALOGIA DE LOS LANTANIDOS EN LAS VETAS RADIOACTIVAS DEL AREA EL PICACHO TAMAULIPAS, MEXICO", III Simposio Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras, Dic. 1987, Gto. México.
- 6.- M. Medina, "EL PROCESO CE-LA DESARROLLADO POR LOS LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL", III Simposio Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras, Dic. 1987, Gto. México.
- 7.- "ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA EN MEXICO 1985", Consejo de Recursos Minerales, México D. F. 1986.
- 8.- R. Hahn, H. Retelsdorf, "PRODUCTION AND USE OF FERRO-BORON SUPPLIES", Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications, edited by I.V. Mitchell, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.

Capítulo 3

DESCRIPCION DE LA
PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO 3.
DESCRIPCION DE LA PARTE EXPERIMENTAL.

La estructura tetragonal de $Nd_2Fe_{14}B$ existe en un intervalo de estequiometría, ya que puede acomodar cierto grado de desorden atómico. En cada caso, las propiedades magnéticas son sensibles a las condiciones de preparación, las cuales varían de un laboratorio a otro. La dificultad surge porque esta fase no funde congruentemente (1), de modo que para detallar las propiedades magnéticas sería útil definir con precisión el proceso de fabricación.

A pesar de que el método de fabricación de estos materiales se reporta en varias publicaciones, en ninguna se dan detalles sobre los parámetros de proceso que intervienen. Estos parámetros los hemos determinado de manera experimental. En el esquema de la Figura 3.1 se muestra el proceso de fabricación empleado, el cual se limitó a la obtención de imanes de tipo aglutinado.

FORMACION DE LA ALEACION

FUSION Y ENFRIAMIENTO RAPIDO

TRITURACION

PLASTIFICACION Y MOLDEADO

CURADO

EVALUACION MAGNETICA

FIG. 3.1 PROCESO EMPLEADO PARA LA FABRICACION DE LOS IMANES PERMANENTES DE $NdFeB$.

3.1 PREPARACION DE LA ALEACION

Existen diferentes técnicas para la preparación de aleaciones, entre las cuales destacan las técnicas por difusión o tratamientos térmicos prolongados y las basadas en fusión por inducción o por arco de los diferentes elementos.

En este caso la preparación de la aleación se realizó empleando la técnica de fusión por inducción, ya que fue el método que dio mejores resultados, después de intentar la fusión por arco y los métodos de difusión térmica. En estos dos últimos métodos el problema principal que se presentó fue la formación de aleaciones heterogéneas, en las cuales se determinaron por difracción de rayos X zonas enriquecidas en hierro puro. Debido a la característica de baja estabilidad del neodimio (altamente oxidable), fue necesario diseñar y construir una cámara de atmósfera controlada, con accesorios para vacío y alimentación de gases inertes, así como de instrumentos de medición de presión, la cual fue acoplada a un generador de radio frecuencia (GRF).

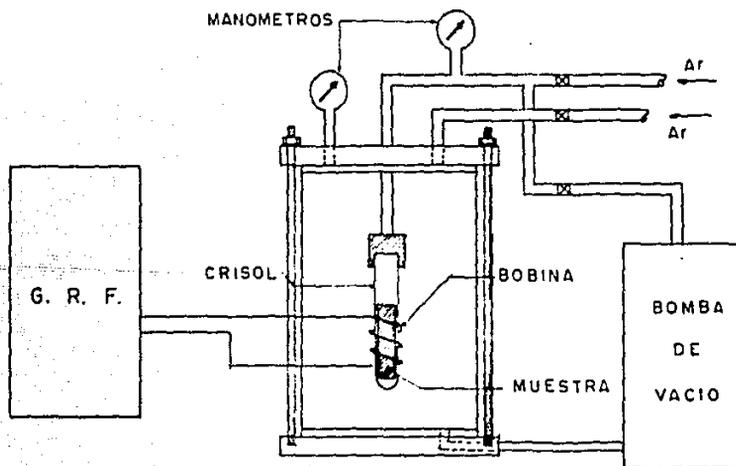


FIG. 3.2 DIAGRAMA DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LA PREPARACION DE LA ALEACION.

En la Figura 3.2 se aprecian las partes básicas que integran dicho dispositivo que son: cámara de atmósfera controlada, constituida por un tubo de vidrio pyrex; sistema de alimentación de atmósfera de argón, conexiones para el sistema de vacío, medidores de presión, y sistema de soporte del crisol, que es además sistema de alimentación de argón.

La tapa superior y la inferior de la cámara son placas de acero inoxidable, las cuales se sellan mediante arosellos de neopreno, embebidos en grasa para vacío. Ambas cubiertas se sujetan entre sí mediante varillas de acrílico, para asegurar un buen sello y obtener un vacío adecuado dentro de la cámara.

La preparación de la aleación se hizo de acuerdo a la composición nominal $Nd_2Fe_{14}B$ reportada en la literatura (2,3,4), por ser la de interés en cuanto a propiedades magnéticas.

La preparación de la muestra consta básicamente de dos etapas que son mezclado de la materia prima y pastillado. Los materiales de inicio fueron directamente los elementos metálicos, es decir neodimio (Nd) y hierro (Fe) metálicos, con excepción del boro que se empleó aleado con hierro en la proporción $FeB_{1.2}$.

Tanto el Fe como el $FeB_{1.2}$ que se utilizaron estaban en forma de polvos, mientras que el Nd se usó en forma de trozos, atendiendo a su gran facilidad de oxidación. Esto ocasionó problemas durante la compactación de la mezcla de los materiales de inicio. Sin embargo, la utilización del Nd en forma de limaduras presenta mayores problemas de manejo para evitar su oxidación, ya que necesitaría el empleo de atmósfera inerte aún a temperatura ambiente, por lo que a pesar de la mayor facilidad de compactación en esta forma, se empleó en forma de pequeños trozos de aproximadamente 2-4 mm.

Primeramente, se mezclaron por agitación mecánica los materiales en polvo, empleando bolas de acero inoxidable de media pulgada de diámetro, a los que se les adicionó la cantidad requerida de trozos de neodimio, para lograr la composición estequiométrica adecuada; esto es, haciendo balances de materia y considerando los pesos atómicos de los metales tenemos:

$$\begin{aligned} PA_{Nd} &= 144.24 \text{ gr/at mol} \\ PA_{Fe} &= 55.85 \text{ gr/at mol} \\ PA_B &= 10.8 \text{ gr/at mol} \end{aligned}$$

calculando el peso molecular del $FeB_{1.2}$ obtenemos:

$$\begin{aligned} PA_{FeB_{1.2}} &= PA_{Fe} + 1.2 PA_B \\ &= 55.85 + 1.2(10.8) \\ &= 68.76 \text{ gr/mol.} \end{aligned}$$

El peso molecular de la aleación es:

$$\begin{aligned} \text{PA (Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B)} &= 2\text{PA}_{\text{Nd}} + 14\text{PA}_{\text{Fe}} + \text{PA}_{\text{B}} \\ &= 2(144.24) + 14(55.85) + 10.8 \\ &= 1080.48 \text{ gr/mol.} \end{aligned}$$

La composición en peso del $\text{FeB}_{1.2}$ es:

$$\begin{aligned} &81.17 \% \text{ Fe} \\ &18.83 \% \text{ B} \end{aligned}$$

Tomando como base la ecuación química balanceada de la formación de la aleación se obtiene:

$$\begin{array}{rclclcl} 2 \text{ Nd} & + & 13.166 \text{ Fe} & + & 0.834 \text{ FeB}_{1.2} & = & \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} \\ 2(\text{PA}_{\text{Nd}}) & + & 13.166(\text{PA}_{\text{Fe}}) & + & 0.834(\text{PA}(\text{FeB}_{1.2})) & = & \text{PA}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) \\ 2(144.24) & + & 13.166(55.8) & + & 0.834(68.76) & = & 1080.48 \\ 288.48 \text{ gr} & + & 734.66 \text{ gr} & + & 57.34 \text{ gr} & = & 1080.48 \text{ gr} \end{array}$$

Es decir, la proporción de mezclado de la materia prima para lograr la composición estequiométrica deseada es:

$$\begin{aligned} \% \text{ Nd} &= (288.48 \times 100) / 1080.48 = 26.7 \% \text{ en peso} \\ \% \text{ Fe} &= (734.66 \times 100) / 1080.48 = 68.0 \% \text{ en peso} \\ \% \text{ FeB}_{1.2} &= (57.34 \times 100) / 1080.48 = 5.3 \% \text{ en peso} \end{aligned}$$

El mezclado de polvos de densidad muy diferente es un problema serio, ya que los más pesados tienden a sedimentarse, lo cual se evita empleando polvos muy finos⁽⁵⁾. Para nuestro caso, el problema de densidad de los materiales no es de consideración ya que la densidad de la materia prima es semejante (7.15 gr/cm³ para la aleación de Fe-B, 7.88 gr/cm³ para el Fe y 7 gr/cm³ para el Nd), y sólo se presenta el problema de la diferencia en el tamaño de partícula.

El mezclado húmedo ayuda a lograr una mayor homogeneización y generalmente se emplean solventes orgánicos o agua, que después se eliminan cuidadosamente⁽⁶⁾. En nuestro caso, el mezclado se realizó en seco para evitar la oxidación del neodimio.

La cantidad de mezcla que se preparó para la aleación fue de 10-15 gr por lote. La compactación del material se hizo en un molde cilíndrico de 1.3 cm de diámetro de cavidad interna para alojar el material, empleando para ello una presión de 4-5 ton/cm² con un tiempo de permanencia de aproximadamente 5 minutos.

La pieza compactada (ya en la composición requerida) se introduce en el crisol de cuarzo que lleva en la parte interior un recubrimiento de nitruro de boro que actúa como antiadherente. El crisol se fija a su soporte y desde el exterior de la cámara se ajusta su altura para que la bobina inductora envuelva completamente a la muestra, de modo que el acoplamiento magnético al GRF sea óptimo y el calentamiento sea homogéneo en toda la pieza.

Hecho lo anterior, se procede a evacuar la cámara purgándola 4-5 veces con argón para asegurar un vacío rico en este gas.

Debido a la diferencia relativa de los puntos de fusión (1536 °C para Fe, 1024 °C para Nd y ~ 1500 °C para la aleación de Fe-B), y a la diferente presentación de los componentes de la aleación (en polvo y en trozos), fue necesario que antes de calentar la muestra hasta fusión, se le dieran una serie de calentamientos previos por tiempos cortos hasta 800-900 °C para evitar que los materiales de menor temperatura de fusión se volatilizaran, con lo cual la aleación resultaría fuera de la composición estequiométrica.

Estos precalentamientos, que se hicieron a velocidades de 100-200 °C/seg, aunados a la gran velocidad de difusión del neodimio (') ayudan a éste a difundirse en todo el material, de manera que la temperatura de fusión de los otros componentes se abaten a medida que se va formando la aleación.

Finalmente, la muestra se lleva hasta fusión, es decir, a una temperatura de aproximadamente 1200 °C en un tiempo de alrededor 8-10 segundos. Ocasionalmente, es necesario compactar la aleación durante la fusión, aplicando una ligera diferencia de presión con argón (~ 5 pulgadas de Hg) a través del soporte del crisol, contrarestando la presión de vapor del material.

En algunos de los experimentos, la difusión del neodimio no se llegó a completar y fue necesario triturar y fundir nuevamente la aleación para homogeneizarla. La caracterización e identificación de la aleación obtenida se realizó por difracción de rayos X. Algunos de los difractogramas obtenidos aparecen en el capítulo correspondiente a resultados.

3.2 PREPARACION DEL MATERIAL MICROCRISTALINO POR EL METODO DE LAMINACION POR ROTACION.

3.2.1 CONCEPTOS BASICOS.

A medida que un líquido solidifica, los átomos o moléculas emigran a ciertas posiciones ordenadas que son propias de una estructura cristalina, en las cuales permanecen generando una configuración atómica diferente respecto a la que presenta un líquido.

Para cualquier material existe por lo menos una forma cristaling que es más estable termodinámicamente que la fase amorfa (⁸), por lo que todo vidrio tiende a cristalizar espontáneamente; sin embargo, para que los átomos se ordenen formando una estructura cristalina más estable, se tendría que proporcionar una cantidad de energía considerable.

Una de las técnicas de producción de vidrios metálicos es la de laminación por rotación, en la que un chorro de metal fundido se inyecta sobre un disco metálico en rotación, que se mantiene a temperatura ambiente o a una temperatura menor. La solidificación del metal ocurre de manera extraordinariamente rápida debido a que la película que se obtiene es muy delgada (20-100 μm), que está en contacto directo con un sumidero de calor (cuyo volumen es muy grande en comparación con el de la película), y que la conductividad térmica de los metales es elevada. Con esta técnica el material se puede enfriar a velocidades del orden de 1×10^6 $^{\circ}\text{K}/\text{seg}$ (⁹).

A pesar de que con la técnica de laminación por rotación no se alcanzan las mayores velocidades de enfriamiento, tiene la ventaja de lograr la fabricación continua y a velocidades altas (40 m/seg) de un producto vítreo en forma de cintas. Sin embargo, la obtención de materiales amorfos se limita a aquellas aleaciones que presentan una temperatura de vitrificación muy por arriba de la temperatura ambiente (mayor de 400 $^{\circ}\text{C}$), de manera que se asegure la estabilidad del material. En nuestro caso, la temperatura de vitrificación de la aleación de Nd-Fe-B es del orden de 550-600 $^{\circ}\text{C}$ (¹⁰).

Con excepción de algunas composiciones especialmente estables, la mayoría de los metales amorfos pueden obtenerse por el enfriamiento rápido de los líquidos correspondientes, a velocidades de enfriamiento del orden de 10^5 $^{\circ}\text{K}/\text{seg}$ o más. Para ello se requiere que en la interfase metal líquido - sustrato

exista un coeficiente de transferencia de calor elevado, así como una sección transversal del metal suficientemente pequeña para permitir que el calor se elimine en poco tiempo. La mayoría de las técnicas de enfriamiento rápido emplean un sustrato metálico como sumidero de calor, debido a que los sólidos metálicos presentan conductividades térmicas elevadas.

Como primera aproximación, el cálculo de la velocidad de enfriamiento a partir de las relaciones de flujo de calor, proporciona los valores deseados mediante la utilización de las temperaturas iniciales y las propiedades térmicas del sustrato y de la muestra. Sin embargo, el cálculo se vuelve complejo si se considera el efecto de la interfase entre el metal fundido y el sustrato, la cual puede inhibir el flujo de calor, debido a diferentes factores como son, el contacto imperfecto o la presencia de capas de óxidos. En principio, estos factores se consideran al incluir en el cálculo el coeficiente de transferencia de calor de la interfase, h . Dicho coeficiente generalmente se determina experimentalmente a partir de una velocidad de enfriamiento observada.

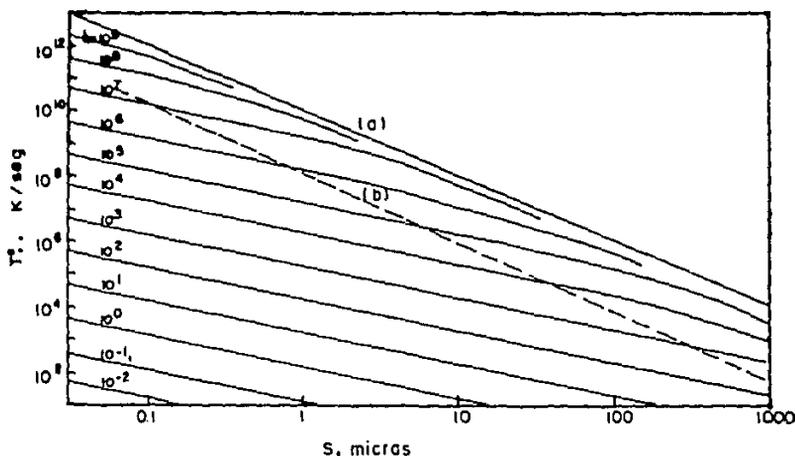


FIG. 3.3 VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO EN FUNCIÓN DEL ESPESOR (S) DE LA CINTA Y DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR (h) ($^{\circ}$).

Para el caso del método de laminación por rotación se han reportado numerosos cálculos de la velocidad de enfriamiento en función del coeficiente de transferencia de calor y del espesor de la cinta. La Figura 3.3 muestra los datos reportados por H. Jones (9).

CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO Y CARACTERISTICAS DE LA CINTA (11).

El análisis de las condiciones presentes en el punto en que incide el metal fundido sobre el sustrato, durante la laminación por rotación, supone argumentos que lo simplifican. Una de las principales es la de considerar el metal fundido como un fluido no viscoso e incompresible de flujo laminar. Los parámetros de interés primordial que nos permiten analizar estas condiciones son: la altura de la interfase (y), la velocidad de desplazamiento de dicha interfase (v), el área (A) y el desplazamiento (l). Estos parámetros se representan esquemáticamente en la Figura 3.4.

El trabajo hecho en el sistema por el desplazamiento del elemento de volumen (mostrado en la Fig. 3.4), está dado por la relación $P_2 A_2 l_2$, por lo que el trabajo neto en el sistema está dado por:

$$W = P_2 A_2 l_2 - P_1 A_1 l_1 \quad (1)$$

Como el fluido se supone incompresible tenemos que:

$$A_2 l_2 = A_1 l_1 = m/d \quad (2)$$

donde: m = masa del elemento de volumen
 d = densidad del fluido.

y entonces el trabajo puede expresarse como:

$$W = (m/d) (P_2 - P_1) \quad (3)$$

La respuesta que ofrece el sistema a este trabajo se refleja en cambios de energía cinética y potencial del fluido, y están dados por las relaciones siguientes:

$$E_c = (m/2) (v_2^2 - v_1^2) \quad (4)$$

$$E_p = m g (y_2 - y_1) \quad (5)$$

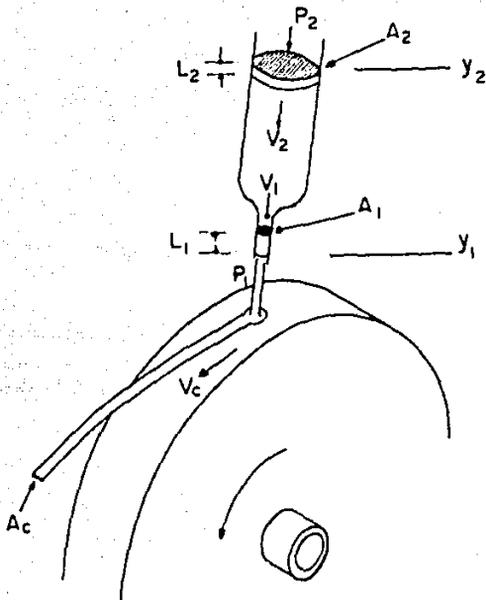


FIG. 3.4 PARAMETROS DE PROCESO INVOLUCRADOS EN LA LAMINACION POR ROTACION.

Igualando el trabajo neto que se hace sobre el sistema y la respuesta que éste ofrece se obtiene la siguiente expresión, que es la ecuación de Bernoulli para un fluido en movimiento:

$$\frac{(P_2 - P_1)}{(dg)} + \frac{(v_2^2 - v_1^2)}{2g} + (y_2 - y_1) = 0 \quad (6)$$

Experimentalmente $P_2 - P_1$ es la presión de inyección (P) del metal fundido sobre el sustrato y v_1 es mucho mayor que v_2 , es decir, la velocidad del fluido en el orificio es más grande que la velocidad del fluido dentro del crisol, por lo que haciendo $v_2=0$ y tomando en cuenta que el término de energía potencial es

despreciablemente pequeño con respecto a los dos restantes, se obtiene la expresión de la velocidad del chorro de metal fundido, únicamente en función de la presión de inyección:

$$v_1 = \sqrt{(2P/d)} \quad (7)$$

De acuerdo al principio de conservación de masa, se establece que el flujo volumétrico de formación de la cinta es igual al flujo de salida del material fundido, es decir:

$$A_C v_C = A_1 v_1 \quad (8)$$

donde:

- A_C = sección transversal de la cinta
- v_C = velocidad de salida de la cinta
- A_1 = sección transversal del orificio del crisol
- v_1 = velocidad de salida del material fundido.

expresando la sección transversal del orificio del crisol en función de su diámetro (D), se tiene:

$$A_1 = (\pi D^2) / 4 \quad (9)$$

Substituyendo las ecuaciones (7) y (9) en la (8) se obtiene:

$$A_C = (\pi D^2 / v_C) (\sqrt{(P/8d)}) \quad (10)$$

Como la velocidad de la cinta v_C es igual a la velocidad tangencial del disco v_d , la ecuación (10) es una expresión de la sección transversal de la cinta en función de los diferentes parámetros experimentales de proceso.

La velocidad de enfriamiento del material depende principalmente del espesor de la cinta que se obtenga y de la velocidad del disco sobre el que se inyecta el metal, y está dada por la relación:

$$T^* = \frac{T}{t} = \frac{(T_f - T_C) v_d}{s} \quad (11)$$

en la que:

$$T = (T_f - T_C) \quad (12)$$

y

$$t = S / v_d \quad (13)$$

donde:

- T^* = velocidad de enfriamiento
- T_f = temperatura de fusión de la aleación

- T_c = temperatura de salida de la cinta
 S = longitud del arco que forma la cinta adherida al disco (normalmente el arco es de 25-30°).
 v_d = velocidad tangencial del disco, que es igual a la velocidad de salida de la cinta.

De la ecuación (11) se infiere que la velocidad de enfriamiento depende marcadamente de la velocidad de rotación del disco, lo cual concuerda con las observaciones experimentales logradas durante la fabricación del material microcristalino.

3.2.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LA LAMINACION POR ROTACION (12).

Las partes principales que constituyen el equipo empleado para la laminación por rotación se aprecian en la Figura 3.5 y básicamente son:

- 1.- Cámara de vacío o de atmósfera controlada,
- 2.- Crisol y sistema de soporte del mismo,
- 3.- Sistema de vacío y de alimentación de gases,
- 4.- Disco rotatorio de velocidad variable,
- 5.- Generador de radio-frecuencia (GRF).

El sistema de fundición es de tipo inductivo y emplea el GRF como fuente de energía, cuya bobina inductora se encuentra situada dentro de la cámara. Las líneas conectoras entre el GRF y la bobina son de cobre y, atraviesan la cámara por la parte posterior, fijándose a ésta a través de un material aislante que se sujeta mediante cuerdas y cajas para arosellos. El medio de enfriamiento de todo el sistema es agua que circula internamente por las líneas de cobre.

El crisol empleado es un tubo de cuarzo abierto en uno de sus extremos, con un orificio circular de aproximadamente 1 mm de diámetro en el otro, a través del cual se inyecta la aleación fundida. El sistema de soporte del crisol permite ajustar tanto la altura como el ángulo de inclinación del tubo de cuarzo con respecto al disco rotatorio, además de servir como sistema de inyección del gas para la expulsión del material. La transparencia del cuarzo permitía observar directamente el material fundido a través de la mirilla de la cubierta de la cámara, con lo cual la presión de inyección se aplicaba en el momento en que todo el material estuviera fundido.

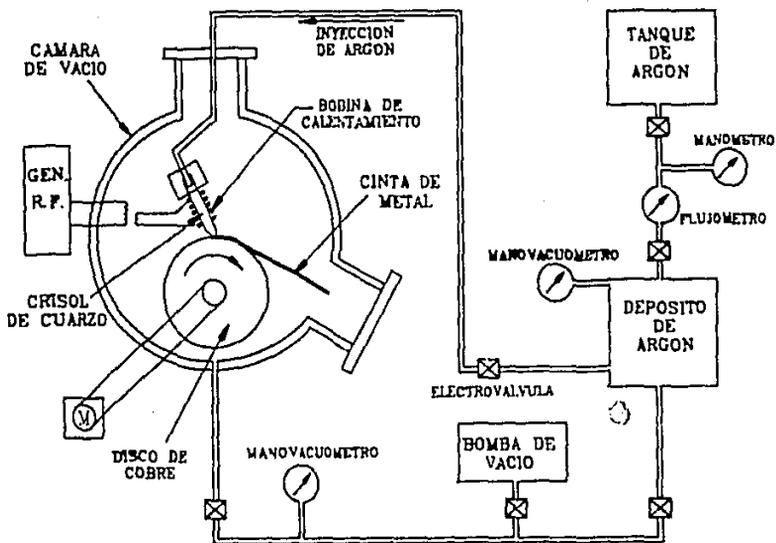


FIG. 3.5 ESQUEMA DEL EQUIPO DE LAMINACION POR ROTACION.

La alta temperatura de fusión del cuarzo, su gran transparencia y su trabajabilidad relativamente fácil hacen de él un material apto para la fabricación de crisoles, en los cuales se requiere una buena precisión en la elaboración de las boquillas de expulsión de las aleaciones fundidas para su laminación por rotación.

Con el objeto de evitar que el material fundido se pegara al crisol, éste se recubrió en su interior con una película de nitruro de boro que se curó con un tratamiento térmico a 130-150 °C durante 1-2 horas.

El sistema de inyección consta básicamente de un cilindro de gas (argón en este caso), conectado a otro de baja presión cuyo volumen es muy grande en comparación con el volumen que ocupa la muestra a fundir dentro del crisol. Esto es con el propósito de asegurar una presión de inyección constante durante el experimento. Este cilindro de baja presión se comunica al sistema de soporte del crisol mediante una electroválvula.

La energía del GRF empleada para fundir la muestra, se lleva al interior de la cámara hasta un inductor que rodea el crisol. La potencia del equipo es de 10000 watts y opera a 7000 Volts de corriente directa.

El disco giratorio sobre el cual se inyecta el fluido metálico es de cobre y tiene un diámetro externo de alrededor de 20.7 cm. Este disco es impulsado por un motor eléctrico de velocidad variable y puede generar en el disco velocidades tangenciales de hasta 40 m/seg.

La cámara del equipo es de acero inoxidable, y el vacío se hace mediante una bomba mecánica, lo cual sólo permite obtener un vacío del orden de 10^{-2} torr (1.33 Pa). En la Figura 3.6 se esquematiza el detalle de la cámara, que incluye el arreglo del disco y el sistema de soporte del crisol.

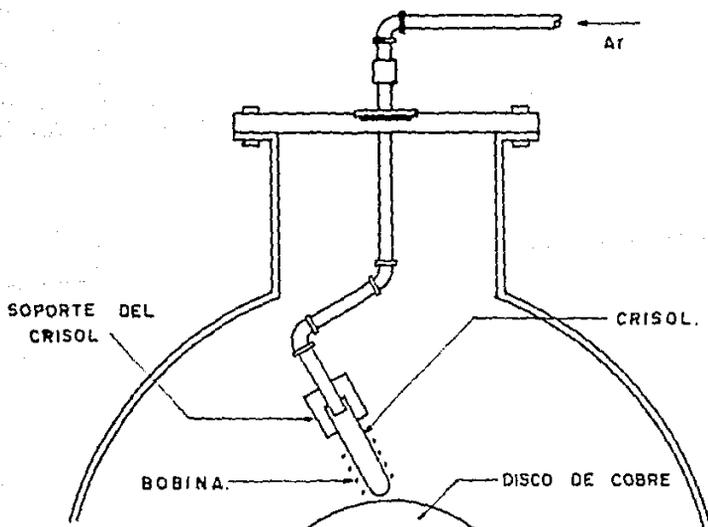


FIG. 3.6 DETALLE DE LA CAMARA DEL EQUIPO DE LAMINACION POR ROTACION.

3.2.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA PREPARACION DEL MATERIAL MICROCRISTALINO.

Entre los parámetros que se determinaron experimentalmente a prueba y error están la cantidad y forma del material a fundir por cada lote. Se encontró que dicha cantidad debía ser de 14-18 gr, y que para alcanzar el punto de fusión de la aleación (1100-1200°C) era necesario que ésta, ya en la composición nominal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, se triturara ligeramente para obtener trozos de aproximadamente 3-5 mm.

Esta fusión, al igual que la preparación de la aleación, se llevó a cabo en crisoles de cuarzo, pero en esta ocasión éstos presentan un orificio de 0.8-1 mm de diámetro en uno de sus extremos, a través del cual sale el flujo de metal fundido para impactarse en el sustrato rotatorio, en el momento de su inyección.

Ya que la muestra se encuentra en el crisol, éste se fija a su soporte y se inserta en la bobina inductora, verificando que todo el material esté rodeado por las espiras, para que la fusión sea lo más homogénea posible.

Durante los primeros intentos de preparación del material microcristalino se tomaron los parámetros de proceso que se han reportado para la preparación de materiales amorfos (¹⁰), los cuales se optimizaron durante la experimentación. Estos parámetros incluyen el diámetro del orificio del crisol, la distancia entre el disco rotatorio y el orificio del crisol, el ángulo que forma el crisol con respecto a la vertical y la presión de inyección.

En la Figura 3.7 se muestra el detalle del crisol empleado para la fundición, así como la posición de éste con respecto al disco durante la preparación del material. Dicha figura define algunos de los parámetros de proceso a que nos ha conducido la experimentación que se ha realizado. Se determinó que el ángulo formado entre el eje del crisol y la vertical debe ser de 4-8°, y que la separación entre el disco de cobre y el crisol debe ser de 0.8-1 mm.

Una vez que se hace el montaje del crisol tomando en cuenta estos parámetros, la cámara se cierra y se procede a evacuarla, purgándose de 3 a 4 veces con argón, para generar un vacío enriquecido en este gas de 10^{-2} torr (1.33 Pa).

Ya evacuada la cámara, se cierra la válvula que la comunica con la bomba de vacío (véase la Fig. 3.5) y se procede a evacuar el depósito de baja presión que contendrá el argón de inyección, abriendo la válvula correspondiente. Este depósito, al igual que

la cámara se purga varias veces con argón. Una vez que se alcanzó el vacío (10^{-2} torr) separadamente en la cámara y en el depósito de argón, se iguala la presión en todo el sistema abriendo simultáneamente las válvulas que comunican la bomba de vacío con la cámara y con el depósito de gas; así como también la electroválvula que conecta el depósito de argón con el crisol.

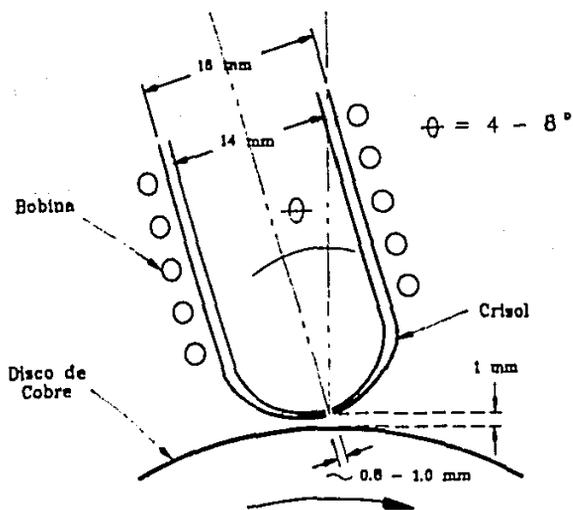


FIG. 3.7 DETALLE DEL MONTAJE DEL CRISOL CON RESPECTO AL DISCO.

Hecho lo anterior, se cierra la electroválvula y se permite la entrada de argón al depósito de baja presión, hasta lograr una diferencia de presión de 14-20 kPa (4-6 "Hg) con respecto a la presión del resto del sistema, la cual sirve para inyectar el material fundido.

Posteriormente, se enciende el generador de radiofrecuencia GRF (sin calentamiento aún) y se hace girar el disco de cobre hasta alcanzar la velocidad a la que se desea hacer el experimento (1400-1900 RPM o 15-20 m/seg), lo que se logra en cuestión de minutos. Una vez que se ha estabilizado la velocidad del disco, se procede a energizar el GRF para iniciar el calentamiento de la muestra, la cual se lleva hasta fusión en un tiempo de 15-20 segundos aproximadamente.

En el momento en que se alcanza la fusión de la muestra se abre la electroválvula para aplicar presión sobre ella y forzarla a salir por el orificio del crisol, impactándose sobre la superficie perimetral del disco rotatorio, al cual permanece adherida formando un arco de 25-30° que corresponde a una distancia de 3.5 - 5.5 cm y un tiempo de contacto de 2-3 milisegundos para una velocidad tangencial del disco de - 17 - 18 m/seg (1600 rpm).

Cuando todo el material ha sido desalojado del crisol, se apaga el GRF y el controlador de velocidad del disco; así mismo se cierra la válvula que comunica la cámara con la bomba de vacío y se apaga ésta última. Antes de abrir la cámara se permite que el material laminado alcance la temperatura ambiente, ya que la temperatura a la que se desprende del disco es lo suficientemente alta para que el material se oxide.

El material se obtuvo en forma de fragmentos de cinta de 1-2 mm de ancho con espesores de 10-20 μ m.

Para optimizar el proceso anterior fue necesario realizar una serie de más de 60 experimentos. Al material obtenido en cada uno de ellos se le analizaba desde su aspecto físico en cuanto a brillantez, forma y tamaño como un primer indicativo de la calidad del material; hasta su composición y tamaño de grano mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido respectivamente.

EFECTO DE LOS DIFERENTES PARAMETROS DE PROCESO SOBRE LAS CARACTERISTICAS DEL MATERIAL OBTENIDO (11).

Aunque en nuestro caso no requeríamos una cinta de tamaño determinado (ni un material amorfo), las dimensiones de ésta dependen de las condiciones de proceso. Por ejemplo, el ancho de la cinta depende del tamaño del orificio del crisol, así como de la presión de inyección (según la ecuación 10). A medida que aumenta el tamaño del orificio, la cinta resulta más ancha, sin embargo, hay un límite superior para el diámetro del orificio que está dado por la tensión superficial de la aleación fundida.

Así mismo, a medida que aumenta la presión de inyección la cinta se hace más ancha y de menor espesor, ya que el material choca con más fuerza contra el disco. Sin embargo, una presión excesiva provoca que el material rebote en lugar de adherirse al disco, lo cual se elimina parcialmente mediante una ligera inclinación del crisol con respecto a la vertical. Lo anterior se comprende de la ecuación (10), en la cual se observa la variación

directa del espesor de la cinta con respecto a la sección transversal del orificio, y la variación inversa respecto a la velocidad de la cinta.

Por supuesto la velocidad del disco tiene un papel relevante en la velocidad de enfriamiento. Una velocidad de enfriamiento mayor se lograría con una mayor velocidad del disco. Sin embargo, cuando ésta es excesiva con respecto a la presión de inyección, las laminillas obtenidas presentan perforaciones.

Las velocidades de enfriamiento obtenidas experimentalmente son del orden de 10^5 °K/seg, lo cual se determina a partir de la ecuación (11) de la forma siguiente:

$$T^* = \frac{(T_f - T_c) v_d}{S} \quad (11)$$

Donde:

$$T_f = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$v_d = 15\text{-}20 \text{ m/seg (1400-1900 rpm)}$$

$$S = 25' = 0.045 \text{ m (considerando que el diámetro del disco es de 20.7 cm, con un perímetro de 0.65 m).}$$

$$T_c = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$$

entonces:

$$T^* = \frac{(1200 \text{ } ^\circ\text{C} - 300 \text{ } ^\circ\text{C}) 15 \text{ m/seg}}{0.045 \text{ m}} = \frac{3 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C/seg}}{3 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{K/seg}}$$

6:

$$T^* = \frac{(1200 \text{ } ^\circ\text{C} - 300 \text{ } ^\circ\text{C}) 20 \text{ m/seg}}{0.045 \text{ m}} = \frac{4 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C/seg}}{4 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{K/seg}}$$

La suposición de que la temperatura a la que se desprende la cinta del disco T_c , sea de 300 °C se basa en que ésta no debe ser mayor del 60 % de la temperatura T_f , es decir mayor de 300 °C, ya que esto ocasionaría que el material se cristalizara totalmente, lo cual no ocurre en nuestro caso, de acuerdo a los difractogramas de rayos X y las micrografías obtenidas por microscopía de barrido.

3.3. PREPARACION DE LOS IMANES A PARTIR DEL MATERIAL MICROCRISTALINO (13).

La formación de los imanes de Nd-Fe-B a partir del material microcristalino involucra la plastificación del material, su moldeado o formado y finalmente un tratamiento térmico de curado (14).

Existe una gran cantidad de sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas, empleadas como aglutinantes. La elección de un sistema plastificante para un material en particular, se determina experimentalmente. Un sistema aglutinante adecuado es aquel que se elimina por calentamiento durante la etapa inicial del tratamiento térmico o sinterizado, sin que ocasione otros efectos como son el hecho de que interfiera en la eliminación de la porosidad, o bien que su volatilización sea brusca y dañe la pieza plastificada.

Sin embargo, en este caso no se presentó el problema de la eliminación del aglutinante, puesto que éste debe permanecer en la pieza prensada, ya que por limitaciones de infraestructura, los imanes preparados son del tipo aglutinado. Para ello se empleó una resina termoendurecible o termofija, la cual se cura a baja temperatura.

En este caso la limitante principal que se presentó en la selección del aglutinante, fue la condición de que éste debería solubilizarse en algún solvente orgánico, dada la facilidad de oxidación del material de Nd-Fe-B. Además debería ser termoendurecible para que consolidara el material, con un tratamiento térmico a baja temperatura (temperatura de curado), permaneciendo de esta manera a la pieza curada. Esto en consecuencia abate sus propiedades magnéticas, sin embargo evita parcialmente su oxidación.

Basándose en los factores anteriores, la elección resultó en una resina epóxica¹, cuyas características principales son:

- Alta resistencia química en ambientes corrosivos
- Excelente adherencia a una amplia variedad de materiales
- Baja contracción durante el curado (estabilidad dimensional)

¹ Araldite F/HT-972 de Ciba Products Co.

- Excelente operación a alta temperatura
- Buenas propiedades físicas (rugosidad)
- Excelente flexibilidad.

Las resinas epóxicas, o al menos los prepolímeros disponibles comercialmente, se convierten fácilmente en productos de cadena cruzada ("crosslinked") mediante la adición de agentes de curado (endurecedores), tales como poliamidas. Para una adecuada aplicación y curado, el endurecedor se agrega a la resina en el momento de usarla, controlando la proporción de ambos. Para ello, se funde el endurecedor a una temperatura de aproximadamente 110 °C, y se agrega poco a poco a la resina agitando constantemente, hasta lograr que la mezcla se homogenice, dejándose degasificar a una temperatura de aproximadamente 70-75 °C por 3-5 min.

Si la proporción de resina es muy grande con respecto a la cantidad de material a plastificar, la pieza gana cohesión pero pierde densidad, reflejándose en pérdidas en las propiedades magnéticas. Por el contrario, si la cantidad de resina es menor que la adecuada, la pieza resultante es muy frágil. De lo anterior se deduce que debe encontrarse la cantidad mínima de resina que genere una pieza de buena resistencia al manejo y que no afecte las propiedades magnéticas finales de la pieza compactada.

Después de varias pruebas, para determinar la proporción de resina con respecto al material microcristalino obtenido, se determinó que la cantidad óptima de resina es de 3-4 % en peso respecto al material a plastificar. Esta proporción es la cantidad mínima requerida para evitar que el material se desprenda (o desgrane), y la cantidad máxima para que las propiedades magnéticas de la pieza aglutinada no se vean afectadas. Además con esta proporción de resina se obtuvo la mayor densidad de las piezas compactadas.

El proceso de plastificación es simple. Los materiales se mezclan en la proporción anterior (para lo cual la resina se disuelve en una pequeña cantidad de solvente orgánico), para formar una pasta casi seca. Esta pasta que seca relativamente rápido se compacta con una presión de 2-3 ton/cm².

El prensado o moldeado en seco es el método más empleado, para la consolidación de materiales policristalinos en polvo. La extensa práctica del prensado en seco se debe a la facilidad y rapidez con que se forma una amplia variedad de formas con tolerancias mínimas.

Sin embargo, el factor más crítico del prensado en seco es el llenado homogéneo de la matriz. Esto se hace más difícil cuando se manejan polvos muy finos (no en este caso), debido al mayor contacto partícula-partícula y a la mayor cantidad de aire atrapado. Normalmente las partículas más grandes fluyen con mayor uniformidad que las finas, y una distribución de tamaño ideal está en función del material en particular.

El material se prensó en forma cilíndrica con un diámetro de 2 cm, empleándose de 16-20 gr por pieza, con lo cual se obtuvieron muestras de aproximadamente 1 cm de altura. Los imanes así obtenidos se encapsularon al vacío (enriquecido en argón) en tubos de vidrio pyrex y se curaron a temperatura de 150 °C por espacio de 1-1.5 horas. La evaluación de los imanes preparados se enfocó básicamente a la determinación de sus propiedades magnéticas (¹⁵), cuyos resultados se presentan en el Capítulo 4.

Debe considerarse que este proceso genera imanes isotrópicos, es decir no orientados magnéticamente, cuyas características son más bajas que las que presentan los imanes anisotrópicos. Los imanes orientados (anisotrópicos), pueden también obtenerse a partir del material microcristalino preparado, con la condición de que sean prensados en caliente y en presencia de un campo magnético. La falta de equipo para prensar el material bajo estas condiciones, ha restringido la preparación de imanes anisotrópicos.

La determinación de impurezas, formación de fases y grado de cristalización de los subproductos y del producto final, se evaluaron mediante difracción de rayos-X, empleando un difractómetro marca "Siemens" modelo "Kristalloflex 810"; mientras que la evaluación de la distribución de tamaño de grano en el material microcristalino se realizó por microscopía electrónica de barrido, mediante un microscopio marca "Jeol JSM-T20".

3.4 TECNICA DE EVALUACION MAGNETICA.

3.4.1 CONCEPTOS BASICOS. HISTERESIS MAGNETICA (16).

La importancia técnica del magnetismo se debe casi exclusivamente a las propiedades magnéticas peculiares de una clase de sustancias de las cuales el hierro es el ejemplo común. Estas sustancias, conocidas como ferromagnéticas, son capaces de adquirir una magnetización elevada en campos magnéticos relativamente pequeños. Adicionalmente, estas sustancias pueden presentar magnetización aun en ausencia de una fuerza magnetizante externa, es decir, presentan magnetización permanente o espontánea. Estas propiedades se presentan por abajo de cierta temperatura bien definida, conocida como temperatura de Curie, que tiene un valor característico para cada ferromagneto. A temperatura mayor que la temperatura de Curie los materiales ferromagnéticos se vuelven paramagnéticos.

La variación de la magnetización (B) de un material ferromagnético con respecto a la intensidad de campo aplicado (H), es reversible únicamente en campos elevados. A intensidades de campo bajas, la magnetización presenta un comportamiento irreversible variando en pequeños pasos discontinuos. Una curva de magnetización típica de B contra H para un material ferromagnético se muestra en la Figura 3.8, las flechas indican la dirección en la cual se traza el ciclo de magnetización.

La magnetización de un material en estado no magnetizado aumenta con la fuerza magnetizante H a lo largo de la línea (1) del primer cuadrante de la curva de la Fig. 3.8, conocida como curva de magnetización inicial, la cual alcanza el valor de la magnetización de saturación M_s a medida que H aumenta. Al disminuir la fuerza magnetizante, la magnetización del material no regresa por la misma curva (1) sino que lo hace a lo largo de la línea (2). En este punto el material retiene una magnetización o inducción remanente B_r conocida como remanencia, aún cuando H se ha reducido a cero, es decir, el material se ha convertido en un imán permanente. Para reducir la magnetización remanente a cero es necesario aplicar un campo H_c , conocido como coercitividad, en la dirección opuesta. Al aumentar H en esta dirección se genera la curva (3) y el espécimen alcanza la saturación en la dirección opuesta. La línea (4) se genera cuando la fuerza magnetizante H se invierte nuevamente y el material se satura una vez más en la dirección positiva. Esta curva completa se conoce como curva o ciclo de histéresis.

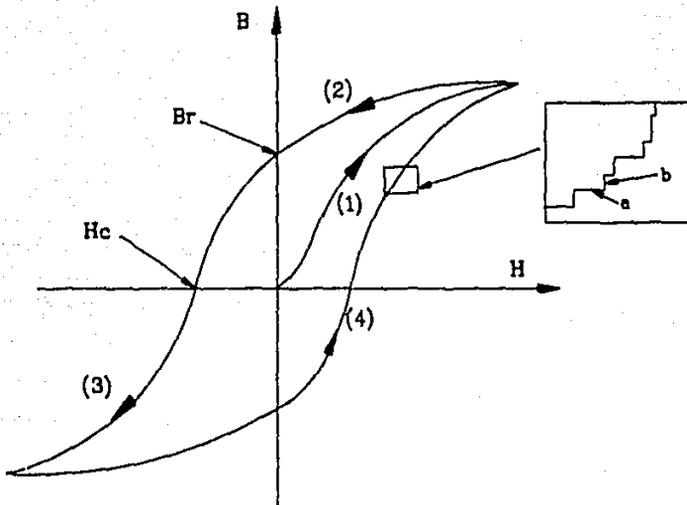


FIG. 3.8 CICLO DE HISTERESIS FERROMAGNETICA

La información esencial que puede obtenerse de un ciclo de histéresis es: inducción de saturación M_s , inducción remanente B_r y coercitividad H_c . La magnetización de saturación M_s es por definición, aquella que corresponde a un campo infinito; pero como la inducción solo puede medirse en un campo finito, el valor de M_s debe ser extrapolado. Lo anterior implica la suposición de que aun campos magnéticos muy grandes no modifican la estructura de espines y en consecuencia tampoco el acoplamiento de los momentos, lo cual no es del todo válido.

El parámetro de mayor importancia en la caracterización de los materiales magnéticos permanentes es el producto de energía máximo $BH_{máx}$, que resulta de multiplicar el valor de la inducción B del material por el correspondiente valor del campo magnetizante H . Generalmente, la obtención de este parámetro se hace graficando el producto $B \times H$ obtenido para cada punto de la curva de desmagnetización (segundo cuadrante del ciclo de histéresis) con respecto al correspondiente valor de B . Este máximo producto de energía puede aproximarse a $1/2 (B_r \times H_c)$. El producto de energía máximo es un indicativo confiable de la calidad de los imanes y constituye el punto de operación óptimo de cualquier material magnético.

3.4.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO PARA LA EVALUACION MAGNETICA.

El equipo de prueba para la caracterización magnética de los imanes obtenidos consta de detectores magnéticos, medios de grabación de los resultados y un par de electroimanes.

Este trazador de ciclos de histéresis o BHmetro puede considerarse como el punto terminal y de distribución para las señales de energía y del transductor que se requieren para la obtención del ciclo de histéresis. La medición de la inducción se realiza mediante una bobina rastreadora que puede arreglarse en tres diferentes formas, a saber: a) Devanado alrededor de la muestra misma, b) Devanado alrededor de una bobina que encierra la muestra, o c) Embebida en los polos del electroimán.

El equipo empleado es el que utiliza el primer arreglo, es decir, con la bobina rastreadora devanada directamente sobre la muestra. La salida de esta bobina se alimenta a un multímetro magnético (LDJ M-702C), que integra constantemente la señal y la alimenta al eje Y (eje B) de un graficador X-Y. La fuerza coercitiva (H) se mide utilizando un gáussmetro (LDJ M-511), al que llega la señal mediante una punta Hall, y la alimenta al eje X (eje H) del graficador. La Figura 3.9 muestra el arreglo del BHmetro y el detalle del montaje de la muestra.

Este método, que emplea la muestra embobinada, es el más confiable para la obtención de la curva de histéresis de un material magnético permanente. Si la sección transversal de la muestra a evaluar es lo suficientemente grande, es decir con una área mayor de 3 cm², el error que introduce el campo fluctuante entre la muestra y la bobina se puede considerar despreciable.

Sin embargo, para obtener mayor precisión las muestras deben ser homogéneas y prepararse cuidadosamente. Las superficies deben ser planas y paralelas entre sí, ya que este método genera una curva de histéresis promedio. Antes de efectuar la evaluación de la muestra se calibran los diferentes dispositivos de medición, verificando que estos muestren el valor de la constante de calibración específica para cada uno de ellos. La calibración del multímetro se hace considerando la sección transversal de la muestra y el número de vueltas de la bobina que la rodea.

Una vez que la muestra está embobinada, se coloca entre los polos del electroimán (uno de los cuales es móvil), de manera que haga contacto con ambos. Las terminales de la bobina devanada alrededor de la muestra se conectan al multímetro magnético, mientras que la punta Hall del gáussmetro se coloca en forma perpendicular a la muestra.

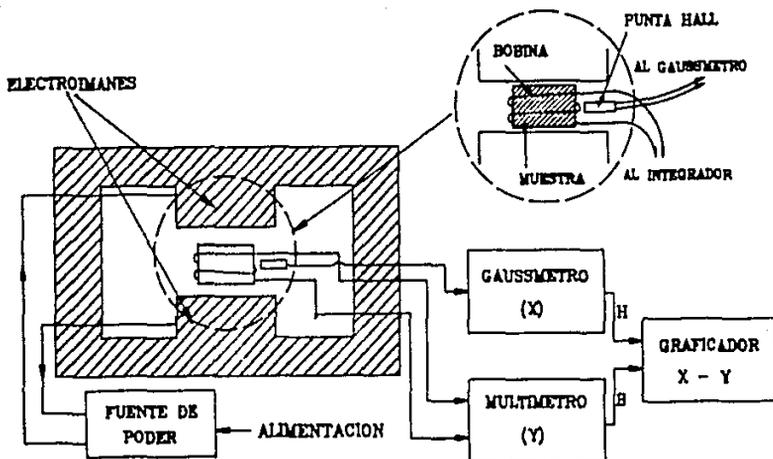


FIG. 3.9 DIAGRAMA DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LA CARACTERIZACION MAGNETICA.

La evaluación se hace aplicando el campo en una dirección hasta lograr que el material se sature, orientándose totalmente en esa misma dirección, para después, ya eliminado el campo, perder parte de esa orientación y quedar con una inducción residual (B_r). El campo se aplica ahora en la dirección opuesta para lograr que el material se desmagnetize e invierta su orientación hasta lograr saturarse nuevamente. El campo que se aplica para desmagnetizar totalmente al material, se conoce como campo coercivo o coercitivo (H_c). Al eliminar el campo, el material mantiene una inducción remanente, la cual nuevamente se elimina aplicando el campo en la dirección contraria. De esta manera se genera el ciclo que permite evaluar las características magnéticas principales.

Las variaciones de campo magnético e inducción de la muestra se registraron en un graficador X-Y, a partir del cual se determinaron los valores de H_c y B_r , mismos que también pueden leerse directamente de los sensores. Los resultados logrados en la caracterización de los diferentes parámetros magnéticos en los imanes preparados se presentan en el capítulo correspondiente a resultados y discusión.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- J.M. Coey, J.M. Cadogan, D.H. Ryan, "ASPECTS OF THE INTRINSIC MAGNETIC PROPERTIES OF $R_2Fe_{14}B$ ALLOYS", Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications, edited by I.V. Mitchell, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- 2.- R. Lee, "HOT PRESSED NEODYMIUM-IRON-BORON MAGNETS", Appl. Phys. Lett., Vol. 46, No.8, 1985, pp. 790-1.
- 3.- M. Sagawa, S. Fujimura, et. al., "PERMANENT MAGNET MATERIALS BASED ON THE RE-FE-B TETRAGONAL COMPOUNDS", IEEE Trans. Mag-20(5), 1984, pp. 1584-9.
- 4.- D. Givord, H. Li, J. Moreau, "MAGNETIC PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF $Nd_2Fe_{14}B$ ", Solid State Comm., Vol. 50(6), 1984, pp. 497-9.
- 5.- A. Seybolt, J. Burke, "TECNICAS DE METALURGIA EXPERIMENTAL", Limusa, México, 1969.
- 6.- M.I. Rosales, "ESPECIFICACION PARA LA FABRICACION DE VALVULAS APLICADAS EN APARTARRAYOS", Especificación IIE/31/2183/I/02/86, Confidencial.
- 7.- M. Dariel, "THE SOLUTE DIFFUSION OF IRON IN THE LIGHT RARE-EARTH METALS CERIUM, PRASEODYMIUM AND NEODYMIUM", Acta Metallurgica, Vol. 23, 1975, pp. 473-9.
- 8.- Chaudhari, Giessen, Turnbull, "METALLIC GLASSES", Scientific American, No. 45, 1980, pp. 84-95.
- 9.- "METALLIC GLASSES", American Soc. for Metals, USA 1978.
- 10.- J. Cadogan, D. Ryan, M. Coey, "INFLUENCE OF QUENCH RATE AND HYDROGEN ABSORPTION ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF MELT-SPUN Nd-Fe-B", Sixth International Conference on Rapidly Quenched Metals, Elsevier Sequoia, Montreal Aug. 3-7, 1987.
- 11.- H. Liebermann, C.D. Graham Jr., MAG-12, 1976.
- 12.- V. Rivera, P. Anaszkievicz, et. al., "PROTOTIPO PARA FABRICAR METALES AMORFOS", Instrumentación y Desarrollo Vol. 2, No. 9, 1989, pp. 45-51.
- 13.- M.I. Rosales, "FABRICACION Y EVALUACION DE MUESTRAS DE IMANES PERMANENTES UTILIZANDO DIFERENTE MATERIA PRIMA", Estudio Interno IIE/30/31/2023/I-002/P/87.
- 14.- M.I. Rosales, "FABRICACION Y EVALUACION DE MUESTRAS DE IMANES UTILIZANDO POLVOS DE FERRITA PROPORCIONADOS POR 'BRIMEX S.A.'", Estudio Interno IIE/30/31/2023/EI-001/P/87, Confidencial.
- 15.- M.I. Rosales, "RESULTADOS DE PRUEBAS A IMANES PREPARADOS CON POLVO DE FERRITA DE 'BRIMEX S.A.' E IMPORTADA", Reporte Parcial IIE/31/2023/I/01/P/86, Confidencial.
- 16.- D. S. Parasnis, "MAGNETISM, From Lodestone to Polar Wandering", Harper & Brothers Publishers, USA, 1961.
- 17.- R. Tebble, D. Craik, "MAGNETIC MATERIALS", Wiley-Interscience, 1967.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSION

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1 CARACTERIZACION DEL MATERIAL OBTENIDO.

Como se mencionó ya en el Capítulo 3, la caracterización composicional de los materiales obtenidos en las diferentes etapas del proceso, se realizó principalmente por la técnica de difracción de rayos X, la cual se auxilió por microscopía electrónica de barrido para el caso del material microcristalino.

La difracción de rayos X fue la técnica ampliamente utilizada a lo largo de toda la experimentación, ya que constituye un medio confiable y rápido para la caracterización de diversos materiales.

La homogeneidad o heterogeneidad de las muestras de aleación inicial preparadas por diferentes técnicas se determinó mediante la difracción en diferentes zonas, tanto superficiales como internas, de las piezas obtenidas.

La preparación de las muestras de material microcristalino se hizo por el método convencional empleado para la difracción de polvos, es decir, la muestra pulverizada se monta sobre un sustrato de manera que presente a la radiación una superficie plana. Se tuvo especial cuidado de que la muestra no se desprendiera del sustrato, aún en el caso de rotarlo completamente. En el caso de las piezas de imanes terminados, éstas se montaron directamente sobre el sustrato para obtener los difractogramas de rayos X.

La amplitud de los picos de difracción de un material se debe a varios factores como son la variación en la distancia a primeros vecinos en la estructura, la diferencia de tamaños atómicos en la aleación y los efectos térmicos y experimentales, de manera que una comparación significativa entre varias aleaciones es muy compleja debido a que la información lograda sobre la estructura atómica es de tipo estadístico.

La interpretación de los difractogramas obtenidos para los diferentes materiales se realizó empleando un paquete de computadora que contiene un banco de datos con la información cristalográfica necesaria para tal efecto. La versatilidad de este procedimiento, además de la rapidez, se debe a la facilidad de manejo de la información arrojada por la difracción de la

muestra, ya que permite eliminar la radiación monocromática empleada y el ruido de fondo producido. Además de lo anterior, nos permite ajustar la información obtenida a una línea base para lograr una mejor interpretación. Esta interpretación se hace mediante comparación de los patrones de difracción (datos cristalográficos) reportados contra los obtenidos en la caracterización.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran los difractogramas típicos obtenidos para la aleación preparada por fusión a partir de los elementos metálicos. En dichas figuras se grafica el ángulo 2θ de difracción con respecto a la intensidad de difracción, la cual se da en unidades arbitrarias.

Como se mencionó en el capítulo correspondiente a la descripción experimental, en los primeros intentos de preparación de la aleación se emplearon diferentes técnicas para tal efecto, entre ellas la técnica de fusión por arco, la cual se descartó al comprobar por difracción de rayos X que generaba aleaciones heterogéneas, las cuales presentaban un alto contenido de hierro metálico en la superficie. Estos resultados se muestran en las Figuras 4.1a y 4.1b, en las cuales se puede observar la presencia de los picos de difracción característicos del Fe alfa. El difractograma de la Figura 4.1a constituye el típico obtenido sobre la superficie externa de las aleaciones preparadas por arco y se forma en su totalidad por la difracción del Fe.

El difractograma de la Figura 4.1b muestra tanto la presencia de la fase magnética de composición $Nd_2Fe_{14}B$ como la de hierro metálico. Este constituye el difractograma tipo obtenido de la evaluación en diferentes zonas internas de las aleaciones preparadas por arco.

Debido a los problemas de heterogeneidad en la composición de las muestras generados en la fusión por arco, se optó por descartarla y emplear la técnica de fusión por inducción. El difractograma de la Figura 4.1c corresponde a una aleación preparada por esta técnica inductiva. En él se puede ver que la difracción corresponde exclusivamente a la fase ternaria de Nd-Fe-B que deseamos producir, sin que se refleje la presencia de hierro.

El difractograma que aparece en la Figura 4.2 también corresponde a una aleación preparada por inducción, y muestra con mayor detalle la zona angular en que difracta la fase $Nd_2Fe_{14}B$. En dicho difractograma se asignan algunos de los planos cristalográficos que generan los principales picos de difracción de esta fase. Se puede apreciar la correspondencia de los diferentes picos de difracción, con los reportados en las tablas de datos cristalográficos, y que para efectos de comparación se grafican en la misma figura. Nótese que no se observa la presencia de Fe.

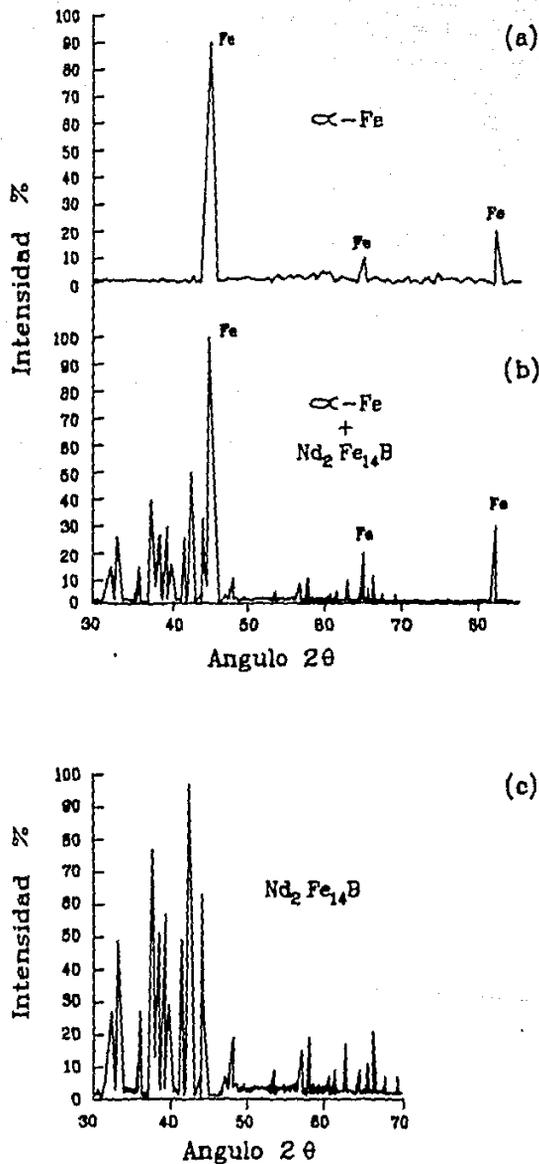


Fig.4.1 Difractogramas de la aleación preparada. (a) y (b) por arco y (c) por inducción.

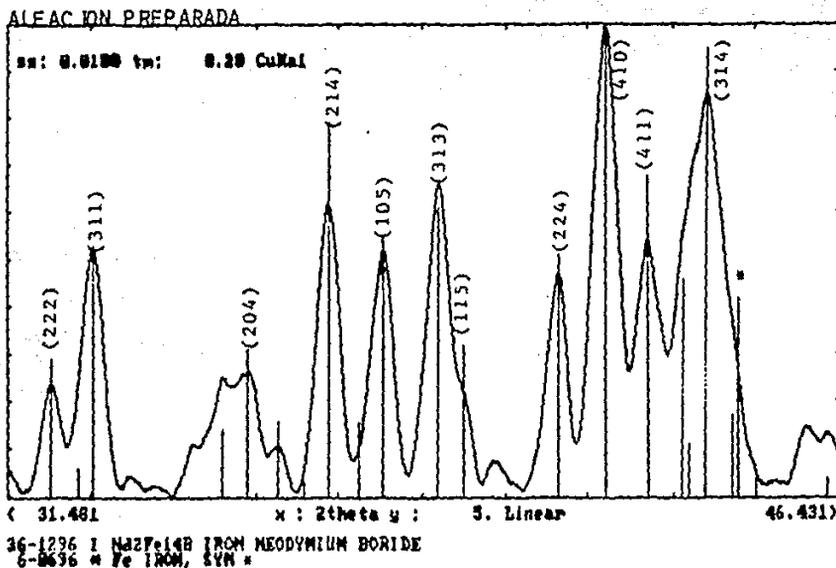


FIG. 4.2 DIFRACTOGRAMA OBTENIDO EN ALEACIONES PREPARADAS POR INDUCCION.

Los picos de difracción observados en las aleaciones preparadas por inducción (Figura 4.2) corresponden únicamente a aquéllos de la composición nominal de la aleación, sin que se observe difracción de fases secundarias ni de la materia prima empleada.

El proceso de enfriamiento rápido al vacío presenta una desventaja con respecto al realizado en presencia de una atmósfera cualquiera (ya sea inerte o no), en cuanto a que la velocidad de enfriamiento de la cinta, una vez que ésta se desprende del disco, es menor. En presencia de una determinada atmósfera, el enfriamiento es mucho más rápido ya que ésta actúa como disipador de calor permitiendo que el material se enfríe rápidamente. Sin embargo, el acabado de los filos de la cinta y su brillantez son máximos cuando el proceso de obtención se hace al vacío. Como en este caso no es relevante lograr un buen acabado del material y sí en cambio el enfriarlo rápidamente se empleó un vacío enriquecido en gas inerte.

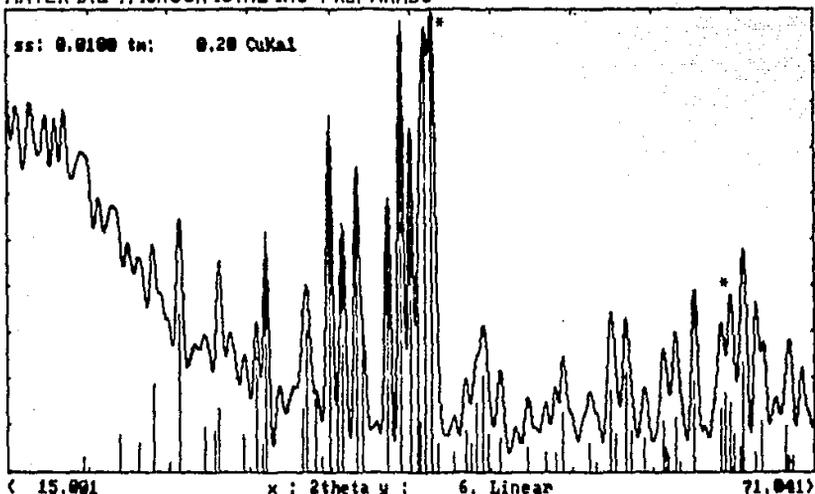
En la fabricación del material microcristalino, se lograron optimizar los diferentes parámetros que controlan el proceso, como son la velocidad de rotación del disco (16-19 m/seg), la presión de inyección del material fundido (14-20 KPa) y la distancia de separación entre el orificio del crisol y el disco (~ 1mm). Con estos parámetros se obtuvo una velocidad de enfriamiento óptima del material, la cual generó una fase metaestable parcialmente amorfa y microcristalina en forma de pequeños trozos de cinta de 2-3 mm de ancho y longitudes de 3-4 cm, con tamaños de grano del orden de 0.6 a 2 micras. El espesor de estas cintas fue de 10-20 micras en promedio.

En la caracterización del material microcristalino preparado por enfriamiento rápido mediante la técnica de laminación por rotación, se encontró que los patrones de difracción obtenidos son los característicos para los materiales parcialmente amorfos, es decir, se presentan grandes elevaciones de la línea base en la parte inicial del difractograma, acompañadas de picos de difracción en la zona angular 2θ comprendida entre 30° y 50° , que corresponde a la zona de difracción característica de la fase cristalina de dicha aleación.

Lo anterior se aprecia en la Figura 4.3, en la que se presenta el difractograma obtenido para el material microcristalino preparado en el laboratorio, de acuerdo a las condiciones experimentales reportadas en el Capítulo 3. Contrariamente con los difractogramas obtenidos para la aleación preparada por inducción (Figuras 4.1c y 4.2), en los cuales no se presenta la difracción del α -Fe elemental; en los difractogramas obtenidos con el material microcristalino se puede reconocer la presencia de este elemento. Esto se explica de acuerdo con la literatura ⁽¹⁾, a la presencia de otras fases que se segregan durante el enfriamiento rápido, y cuyas composiciones no se encuentran reportadas por no conocerse con precisión. Sin embargo, en la zona selecta de la Figura 4.3 se observa la concordancia de los máximos de difracción obtenidos en la muestra y los reportados en las tablas cristalográficas para la fase magnética de Nd-Fe-B.

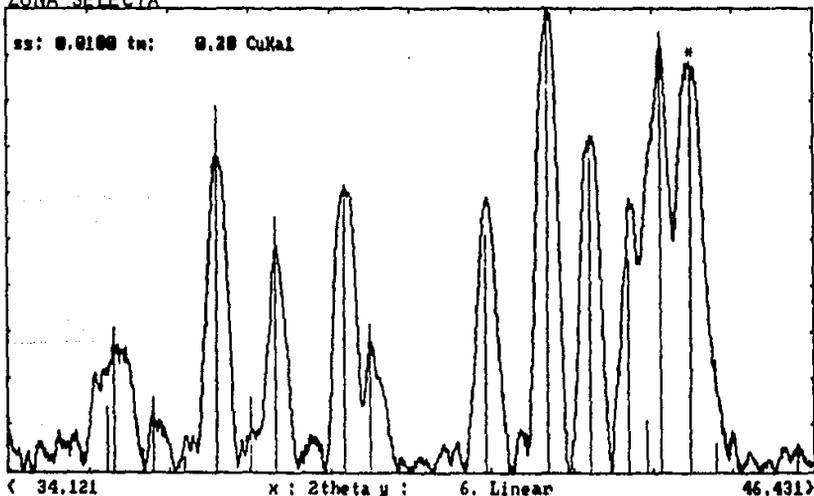
En este caso los resultados se presentan comparativamente con los obtenidos en un material de importación. Estos resultados se muestran en el difractograma de la Figura 4.4. La comparación del material microcristalino preparado con el de importación muestra gran similitud, con excepción de la difracción del hierro metálico que se presenta en el primero. En este difractograma se observa que el material es parcialmente amorfo, al igual que el material microcristalino preparado en el laboratorio bajo las condiciones experimentales detalladas, ya que ambos difractogramas (Figuras 4.3 y 4.4) presentan elevaciones de la línea base en la región angular comprendida entre 15 y 35 grados.

MATERIAL MICROCRISTALINO PREPARADO



36-1296 I Nd₂Fe₁₄B IRON NEODYMIUM BORIDE
6-0696 * Fe IRON, SYN *

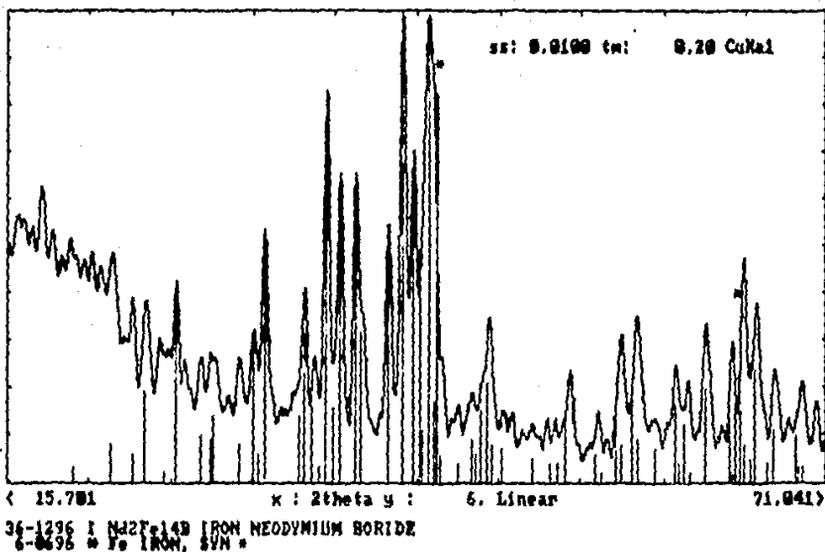
ZONA SELECTA



36-1296 I Nd₂Fe₁₄B IRON NEODYMIUM BORIDE
6-0696 * Fe IRON, SYN *

FIG. 4.3 DIFRACTOGRAMA DEL MATERIAL MICROCRISTALINO PREPARADO.

MATERIAL MICROCRISTALINO IMPORTADO



ZONA SELECTA

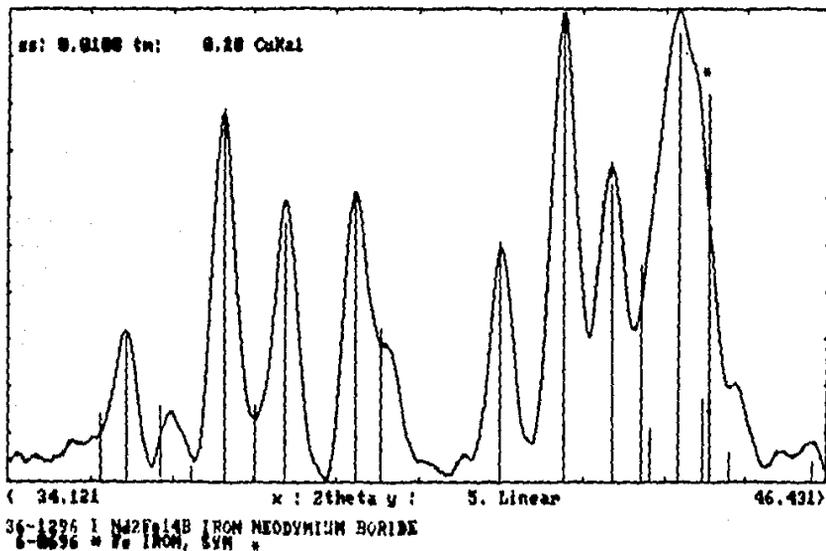


FIG. 4.4 DIFRACTOGRAMA DEL MATERIAL MICROCRISTALINO IMPORTADO.

Las mismas muestras se analizaron por microscopía electrónica de barrido para evaluar el tamaño y forma de grano, así como también el perfil de enfriamiento mediante este mismo crecimiento de grano. El máximo tamaño de grano alcanzado fue de aproximadamente 2 micras.

Para la evaluación por microscopía electrónica de barrido, las muestras ya limpias se atacaron con una solución de nital al 1%, por tiempos cortos de aproximadamente 1-2 segundos, para revelar el grano. Estas muestras se montaron sobre los portamuestras especiales del equipo, empleando para ello pintura de plata.

El estudio de las micrografías obtenidas, reveló que el espesor promedio de las cintas de material microcristalino era de 10-20 micras, y estaban constituidas por pequeños granos con tamaños comprendidos entre 0.6 y 2 micras, es decir, tamaños adecuados para obtener altas coercitividades y granos de monodominio magnético (^{2,3}) (Ver Apéndice I).

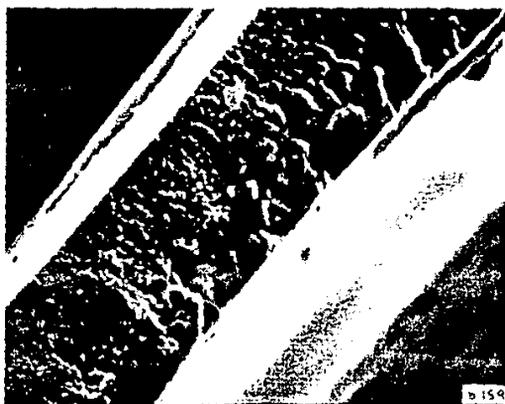
En la Figura 4.5 se muestran algunas de las micrografías obtenidas. En ellas se puede ver la diferencia en el tamaño de grano a través de la sección transversal de la cinta, debido a la correspondiente diferencia en la velocidad de enfriamiento del material, la cual es mucho mayor en la superficie de la cinta que queda adherida al disco durante el proceso de enfriamiento rápido. En consecuencia, la zona de la cinta que presenta un tamaño de grano menor es la que estuvo en contacto directo con el disco de cobre durante el proceso, y el que al actuar como sumidero de calor, enfría más rápido el material, limitando así su crecimiento de grano.

Siendo la coercitividad del material magnético dependiente del tamaño de grano, y en consecuencia función de la velocidad del disco, los resultados obtenidos en cuanto al tamaño de grano son favorables para obtener altas coercitividades, lo que se alcanzó mediante velocidades del disco de 17-19 m/seg. Lo anterior concuerda con lo reportado por otros autores (⁴).

Con respecto a la elección del aglutinante para la preparación de los imanes, se restringió a una resina termoendurecible para preparar imanes de tipo aglutinado exclusivamente, de manera que dicha resina permaneciera en la pieza final del imán. Lo anterior fue restringido por la falta de equipo para preparar imanes de tipo anisotrópicos u orientados magnéticamente. El material microcristalino plastificado se compactó en forma cilíndrica a una presión de 2-3 ton/cm², y las piezas se curaron a 150 °C durante 1-1.5 hr en presencia de un vacío enriquecido en argón, logrado en tubos de vidrio pyrex sellados.



525 X



3000 X



7500 X

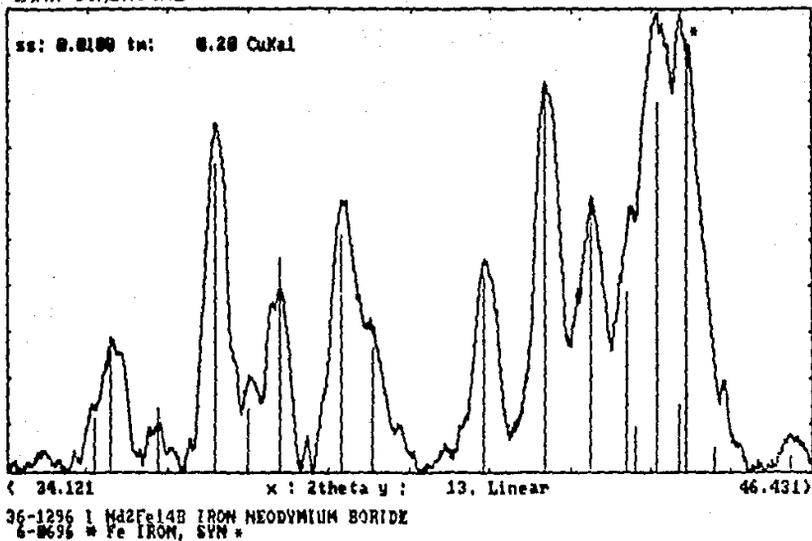
FIG. 4.5 MICROGRAFIAS DEL MATERIAL MICROCRISTALINO PREPARADO.

Con la finalidad de obtener un patrón de comparación experimental se adquirieron muestras de imanes de importación en la composición nominal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y se les determinó su patrón de difracción.

Este patrón de difracción se muestra en la Figura 4.6 y se presenta en forma comparativa con el difractograma típico obtenido directamente sobre piezas de imanes preparados en el laboratorio. Se observa que en los imanes preparados a partir del material microcristalino logrado por enfriamiento rápido, y a pesar de que en este último se contemplaba la presencia de $\alpha\text{-Fe}$ metálico (Figura 4.3), el contenido de este elemento es menor que el observado en el imán importado, lo cual nos conduce a afirmar que los imanes preparados en el laboratorio son de mejor calidad en cuanto a su composición.

Lo anterior se desprende de los patrones de difracción señalados, en los cuales se aprecia que la altura o intensidad del máximo de difracción que corresponde al hierro metálico en el imán de importación es mayor que la altura correspondiente que se presenta en el difractograma del imán preparado.

IMAN COMERCIAL



IMAN PREPARADO

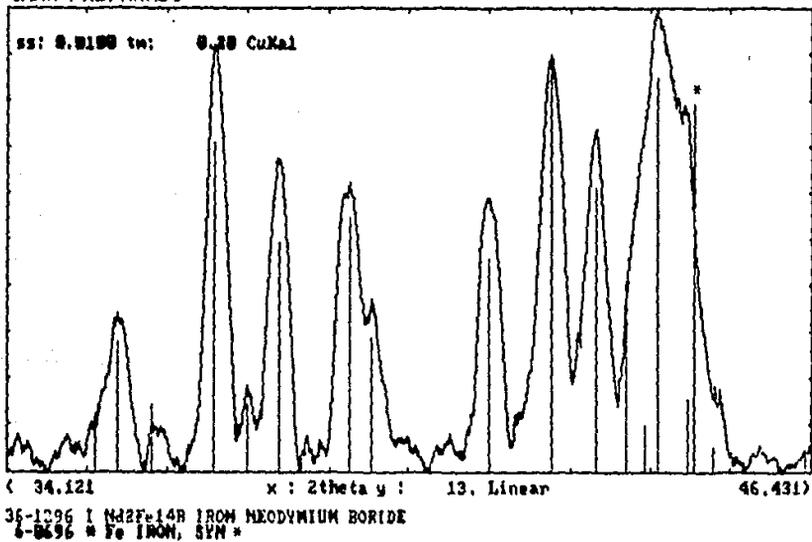


FIG. 4.6 DIFRACTOGRAMAS COMPARATIVOS DE UN
IMAN COMERCIAL Y UNO PREPARADO.

4.2 RESULTADOS DE LA EVALUACION MAGNETICA.

El ciclo de histéresis típico promedio obtenido en la evaluación de los imanes permanentes que se obtuvieron en el laboratorio, se muestra en la Figura 4.7. Estas curvas de histéresis se obtuvieron mediante el uso del dispositivo descrito en el Capítulo 3.

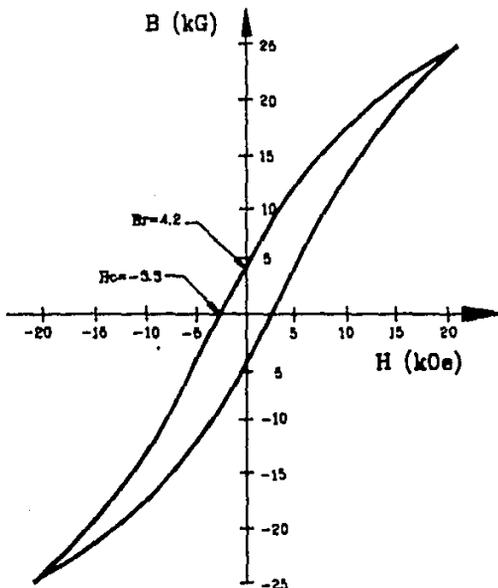


FIG. 4.7 CICLO DE HISTERESIS OBTENIDO PARA LOS IMANES PREPARADOS.

La forma de la curva de histéresis depende obviamente de la intensidad del campo magnético aplicado para la magnetización y evaluación del espécimen. En nuestro caso los imanes aglutinados que se prepararon requieren para saturarse un campo magnético mínimo de 30 kOe, mientras que el equipo empleado para magnetizarlos tiene una capacidad máxima de 22-23 kOe, que corresponde aproximadamente a un 75 % del campo mínimo necesario.

En consecuencia debe considerarse que los valores de las propiedades magnéticas aquí reportados, son menores aproximadamente en un 25 % con respecto a los reales del material. Esto se debe a la falta del equipo adecuado para su caracterización, siendo entonces que los ciclos de histéresis obtenidos están reportando valores menores que los reales.

Con los valores de los pares (B,H) obtenidos a partir de la interpretación de la curva de desmagnetización del ciclo de histéresis, que corresponde al segundo cuadrante de dicho ciclo, (como se mencionó en la sección de descripción del equipo de pruebas magnéticas del Capítulo 3) se obtuvo el producto de energía (BxH) y se graficó contra la inducción B para obtener el producto de energía máximo del material. Esto se muestra en la Figura 4.8 donde se observa que este producto de energía máximo es del orden de 3.5-3.6 MGOe.

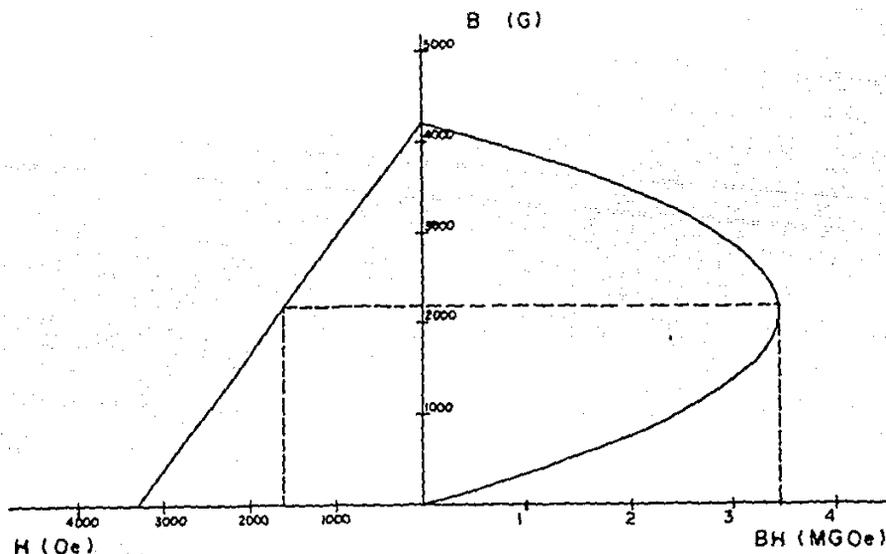


FIG. 4.8 CURVA DE DESMAGNETIZACION Y PRODUCTO DE ENERGIA TÍPICOS DE LOS IMANES OBTENIDOS.

En la Tabla 4.I se resumen las principales características magnéticas y físicas de algunos de los imanes preparados en el

laboratorio, los que se obtuvieron de acuerdo a las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 4.II. Durante dicha experimentación se observó que la proporción de resina empleada para la preparación de los imanes, influye marcadamente en la calidad de los mismos. A medida que se aumenta la cantidad de resina las propiedades magnéticas finales disminuyen, pero si la cantidad empleada es menor que la requerida, los imanes resultantes se desintegran fácilmente aun después de curarse.

Además de lo anterior, el porcentaje de plastificante usado tiene un gran efecto sobre las condiciones de prensado para la consolidación del material microcristalino. Si la proporción de resina es elevada el prensado se hace fácilmente debido a que ésta actúa como lubricante entre el material y las paredes del molde, lo que permite una mejor compactación. Sin embargo, el uso de una gran cantidad de resina genera un imán menos denso, lo cual a su vez se refleja en unas propiedades magnéticas pobres.

TABLA 4.I
PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS IMANES PREPARADOS

MUESTRA	DENSIDAD ^a (gr/cc)	Hc (Oe)	Br (G)	BHmáx OBTENIDO (MGOe)	BHmáx ^b (MGOe)
A	5.28	3750	2500	2.3	3.33
B	5.28	4375	2938	3.3	4.78
C	5.54	3537	2975	2.6	3.77
D	5.32	4150	2688	3.0	4.35
E	5.35	3312	4200	3.5	5.07

^a Obtenida a partir de la relación masa/volumen.

^b Calculados considerando la capacidad del equipo de prueba.

TABLA 4.II
CONDICIONES EXPERIMENTALES DE PREPARACION DE LOS IMANES

MUESTRA	DIAMETRO (cm)	% DE PLASTIFICANTE (% en peso)	PESO (gr)	PRESION (Ton/cm ²)
A	2	5.0	17.45	1.7
B	2	4.0	17.45	1.7
C	2	5.0	18.56	2.5
D	2	4.5	18.71	2.0
E	2	3.5	17.83	2.0

En la tabla 4.I se dan los valores del producto $BH_{\text{máx}}$ obtenidos en la caracterización magnética de los imanes preparados, los cuales caen en el rango de 2.5 a 3.5 MGOe. Tomando en cuenta la limitante en la capacidad del equipo de prueba para la evaluación magnética, estos valores serían realmente más elevados en un 40-45 % aproximadamente, es decir, estarían en el intervalo de 3.3 a 5 MGOe. Estos datos se presentan también en la Tabla 4.I.

Por lo general, la porción de curva comprendida en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis que se conoce como curva de desmagnetización, es suficiente para evaluar las propiedades magnéticas de un imán. En ella se pueden leer directamente los valores de la inducción residual B_r y de la fuerza coercitiva H_c , además de poder graficar la curva de BH contra B para evaluar el producto de energía máximo $BH_{\text{máx}}$. En la Figura 4.9 se muestran las curvas de desmagnetización obtenidas para diferentes imanes preparados. Los valores correspondientes de B_r , H_c y $BH_{\text{máx}}$ para cada uno de estos imanes se dan en la Tabla 4.I.

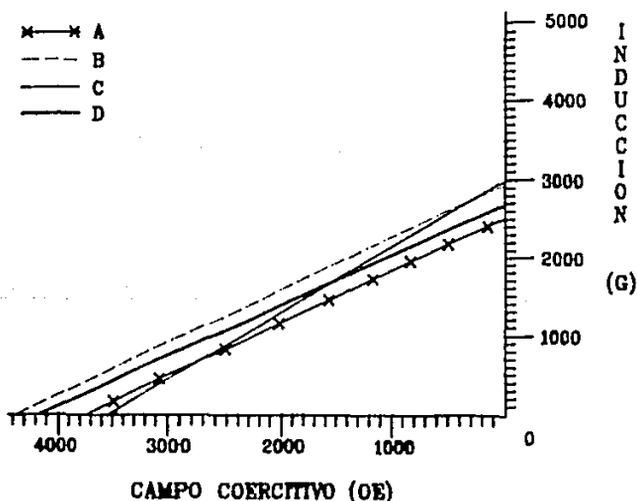


FIG. 4.9 CURVAS DE DESMAGNETIZACION DE VARIOS IMANES OBTENIDOS EN EL LABORATORIO.

Los valores de H_c y de B_r para los imanes aglutinados de importación son 3900 Oe y 4500 G, respectivamente (5). Comparando estos valores con los obtenidos en el presente desarrollo, los cuales se muestran en la tabla 4.I, se observa que sus características magnéticas son comparables y en algunos casos menores que los obtenidos en este trabajo. Los valores de H_c obtenidos están en el rango de 3300 a 4400 Oe, mientras que los de B_r presentan un intervalo de 2500 a 4200 G. Nuevamente, considerando que son realmente un 25 % más elevados, tenemos que H_c tiene valores de 4400 a 5800 Oe, mientras que los de B_r están en el rango de 3300-5600 G.

En cuanto al producto de energía, los valores alcanzados en los imanes preparados están entre 3.3 a 5 MGOe, los que comparados con los valores reportados de materiales de importación, 4 a 4.5 MGOe, son aceptables, ya que éstos últimos están comprendidos en el intervalo de valores obtenidos. Es decir, la calidad de los imanes fabricados en el laboratorio es altamente comparable a la de los imanes de importación.

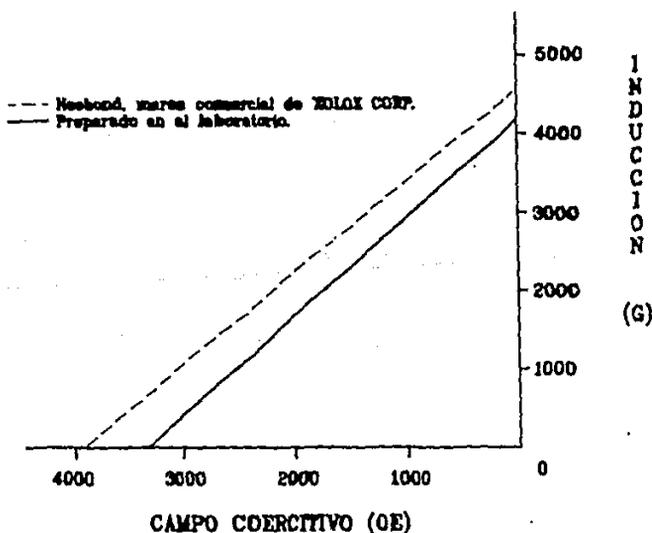


FIG 4.10 CURVAS DE DESMAGNETIZACION COMPARATIVAS

En la Figura 4.10 se muestran los resultados magnéticos obtenidos para un imán preparado en el laboratorio y se presentan en forma comparativa con un material importado. En ella se aprecia que la calidad del material obtenido es altamente aceptable, ya que en dicha figura se están graficando directamente los valores tal cual fueron reportados por el ciclo de histéresis obtenido con el equipo de prueba, es decir, que corresponden aproximadamente a un 75 % de los valores reales que se obtendrían si el material se magnetizara a saturación.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- J.M. Coey, J.M. Cadogan, D.H. Kian, "ASPECTS OF THE INTRINSIC MAGNETIC PROPERTIES OF $Nd_2Fe_{14}B$ ALLOYS", "Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications", I.V. Mitchell, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- 2.- Y. Matsuura, M. Sagawa, S. Fujimura, "PROCESS FOR PRODUCING PERMANENT MAGNET MATERIALS". US PATENT No. 4,597,938. 1986.
- 3.- J. Croat, J. Herbst, et. al. "HIGH-ENERGY PRODUCT Nd-Fe-B PERMANENT MAGNETS", Appl. Phys. Lett. 44(1), 1984, pp 148-9.
- 4.- J. Croat, J. Herbst, "RAPIDLY SOLIDIFIED NEODYMIUM IRON BORON MAGNETS", MRS Bulletin (Jun), 1988, pp. 37-40.
- 5.- W. F Bleeke "NEODYMIUM BREAKS THE MOLD FOR MAGNETS", Machine Design, Sep. 1986, pp. 67-70.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

CAPITULO 5. CONCLUSIONES.

De acuerdo al objetivo principal de este estudio se logró la preparación de muestras de imanes a base de neodimio (Nd) hierro (Fe) y boro (B) con características magnéticas comparables y posiblemente superiores a las muestras de imanes importados.

En cuanto a la preparación de la aleación se lograron definir las condiciones para obtener un buen pastillado de la materia prima, a pesar de su presentación en diferentes tamaños de partícula. Uno de los principales objetivos en la preparación de la aleación fue el de lograr prepararla en la composición estequiométrica, lo cual se consiguió empleando la técnica de fusión por inducción en presencia de un vacío enriquecido en gas argón. Asimismo, se logró obtenerla en forma más o menos compacta mediante una ligera diferencia de presión aplicada en el momento en que ésta funde, con lo cual también se reduce la facilidad de oxidación del material. En general, se logró un dominio en el manejo de este tipo de materiales altamente oxidables, evitándose la oxidación tanto de la materia prima como de la aleación final. Lo anterior se determinó mediante la evaluación por difracción de rayos X, cuyos difractogramas prácticamente no reportan la presencia de productos de oxidación ni de segregación de hierro metálico.

Con respecto a la preparación del material microcristalino mediante el enfriamiento rápido de la aleación, preparada por la técnica de laminación por rotación, se lograron determinar las condiciones y parámetros de proceso necesarios para obtener un material con tamaños de grano del orden de 1-2 micras, de acuerdo al análisis de microscopía electrónica de barrido. Estos parámetros incluyen el diámetro de la boquilla del crisol, el ángulo de inclinación y la distancia de separación del crisol con respecto al disco rotatorio, la velocidad del disco y la presión de inyección del material entre otros. Se determinó que con velocidades de enfriamiento del orden de 1×10^5 °C/seg, definida de acuerdo a las condiciones de proceso empleadas, se lograban obtener microcristales en el intervalo de 1-2 micras.

Para la preparación de los imanes, que como se mencionó son de tipo aglutinado, se llevó a cabo la selección de una resina termofija cuya función fuera consolidar al material microcristalino en una forma determinada. Dicha selección se hizo considerando varios factores, siendo el principal el hecho de no dañar seriamente las propiedades magnéticas del imán terminado.

Hecha la selección de la resina epóxica, se definió un tratamiento térmico para el curado de dicha resina en cuanto a temperatura, tiempo y condiciones de atmósfera necesaria, con el propósito de evitar la oxidación de la pieza terminada.

La caracterización composicional de los imanes terminados se hizo también por difracción de rayos X y mostró que estos se lograron en la composición $Nd_2Fe_{14}B$, sin que se presentara la segregación de otras fases.

Finalmente, la evaluación magnética se realizó empleando un trazador de ciclos de histéresis, determinándose básicamente las tres propiedades magnéticas que caracterizan a los materiales magnéticos permanentes y que son la inducción remanente (B_r), la fuerza coercitiva (H_c) y la densidad de energía o producto de energía máximo ($BH_{máx}$). Los resultados obtenidos muestran que sus valores son comparables a los reportados por la literatura y a los obtenidos en la evaluación de muestras de importación. Lo anterior debe considerarse tomando en cuenta que la evaluación magnética real se vio limitada por la falta de equipo de prueba que suministre el campo magnético necesario para magnetizar a saturación los imanes, con lo cual el ciclo de histéresis obtenido no es el real del material.

Si consideramos que de acuerdo a la capacidad del equipo (aproximadamente de 22 KOe), se está logrando sólo un 75 % del campo magnético requerido para la completa saturación del material, es fácil concluir entonces que las propiedades magnéticas reales de los imanes preparados son 25 % mejores que los valores aquí reportados. En cuanto al producto de energía máximo, podrían obtenerse valores de hasta 5 MGOe si el material lograra magnetizarse a saturación, los cuales son mayores en un 10% a los que se reportan para los materiales de importación.

Debido a la no disponibilidad nacional de los materiales requeridos para lograr la realización de este desarrollo, se restringió a emplear materia prima de importación. Sin embargo, se sabe que se están llevando a cabo diferentes estudios enfocados a la localización de los ambientes geológicos propicios para la existencia de minerales de tierras raras. En algunos casos, estos estudios han arrojado resultados positivos que permiten afirmar que en México existen estos minerales. Si este es el caso, la preparación de imanes a base de Nd-Fe-B tendrá en nuestro país un futuro prometedor.

En cuanto a la tecnología de fabricación se refiere, los resultados logrados en la caracterización composicional de los materiales en las diferentes etapas de proceso y los obtenidos en la evaluación magnética del producto terminado, han sido muy consistentes y comparables a los que presentan los materiales de importación, lo cual constituye un incentivo para optimizaciones posteriores.

BIBLIOGRAFIA GENERAL.

- 1.- "AN ATTRACTIVE PROPOSITION", Electrical Review, Vol 221, No. 5, 1988, pp 36-7.
- 2.- "ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA EN MEXICO 1985", Consejo de Recursos Minerales, México D. F. 1986.
- 3.- A. Seybolt, J. Burke, "TECNICAS DE METALURGIA EXPERIMENTAL", Limusa, México, 1969.
- 4.- Chaudhari, Giessen, Turnbull, "METALLIC GLASSES", Scientific American, No. 45, 1980, pp. 84-95.
- 5.- D. Givord, H. Li, "CRYSTAL CHEMISTRY AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE $R_2Fe_{14}B$ FAMILY OF COMPOUNDS", en "Nd-Fe Permanent Magnets, Their Present and Future Applications"; editor I.V. Mitchell, Elsevier Applied Publishers 1985.
- 6.- D. Givord, H. Li, J. Moreau, "MAGNETIC PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF $Nd_2Fe_{14}B$ ", Solid State Comm., Vol. 50(6), 1984, pp. 497-9.
- 7.- D. S. Parasnis, "MAGNETISM, From Lodestone to Polar Wandering", Harper & Brothers Publishers, USA, 1961.
- 8.- H. Liebermann, C.D. Graham Jr., MAG-12, 1976.
- 9.- J.B. Hedrick, "AVAILABILITY OF RARE EARTHS", Ceramic Bulletin Vol. 67, No. 5, 1988, pp 858-61.
- 10.- J. Cadogan, D. Ryan, M. Coey, "INFLUENCE OF QUENCH RATE AND HYDROGEN ABSORPTION ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF MELT-SPUN Nd-Fe-B", Sixth International Conference on Rapidly Quenched Metals, Elsevier Sequoia, Montreal Aug. 3-7, 1987.
- 11.- J. Croat, J. Herbst, et. al. "HIGH-ENERGY PRODUCT Nd-Fe-B PERMANENT MAGNETS", Appl. Phys. Lett. 44(1), 1984, pp 148-9.
- 12.- J. Croat, J. Herbst, "RAPIDLY SOLIDIFIED NEODYMIUM IRON BORON MAGNETS", MRS Bulletin (Jun), 1988, pp. 37-40.
- 13.- J.M. Coey, J.M. Cadogan, D.H. Kian, "ASPECTS OF THE INTRINSIC MAGNETIC PROPERTIES OF $Nd_2Fe_{14}B$ ALLOYS", "Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications", I.V. Mitchell, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- 14.- J. W. Fiepke, "NEODYMIUM PROMISES LOW-COST HIGH-STRENGTH MAGNETS", Machine Design, Jan. 1985, pp 94-6.
- 15.- K.A. Gschneidner, "HANDBOOK ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF RARE EARTHS", North Holland Publishing Co. 1979.
- 16.- K.J. Strnat, "A GLOBAL OVERVIEW OF RARE EARTH MAGNET TECHNOLOGY", presented at "The Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnet Market" Feb. 26-28. Cal. USA 1989.

- 17.- K.J. Strnat, "PERMANENT MAGNETS BASED ON 4f-3d COMPOUNDS", IEEE Trans. on Magnetics., MAG 23(5), 1987, pp 2094-9.
- 18.- K. Vollbrecht, "CHANGING PERMANENT MAGNET TECHNOLOGY", IEEE Trans. Mag. 21, 1985, pp 144-7.
- 19.- M. Dariel, "THE SOLUTE DIFFUSION OF IRON IN THE LIGHT RARE-EARTH METALS CERIUM, PRASEODYMIUM AND NEODYMIUM", Acta Metallurgica, Vol. 23, 1975, pp. 473-9.
- 20.- M. Elias, R. Rubinovich, R. Lozano, "CONTEXTO GEOLOGICO DE LAS TIERRAS RARAS", III Simposio Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras, Dic. 1987, Gto. México.
- 21.- "METALLIC GLASSES", American Soc. for Metals, USA 1978.
- 22.- M.I. Rosales, "DESARROLLO DE OXIDOS MAGNETICOS PARA GRABACION. PROCESO DE FABRICACION Y METODOS DE EVALUACION DE LA MATERIA PRIMA Y PRODUCTOS", Estudio Interno IIE/30/31/2023/EI-003/P/87.
- 23.- M.I. Rosales, "ESPECIFICACION PARA LA FABRICACION DE VALVULAS APLICADAS EN APARTARRAYOS", Especificación IIE/31/2183/I/02/86, Confidencial.
- 24.- M.I. Rosales, "FABRICACION Y EVALUACION DE MUESTRAS DE IMANES PERMANENTES UTILIZANDO DIFERENTE MATERIA PRIMA", Estudio Interno IIE/30/31/2023/I-002/P/87.
- 25.- M.I. Rosales, "FABRICACION Y EVALUACION DE MUESTRAS DE IMANES UTILIZANDO POLVOS DE FERRITA PROPORCIONADOS POR 'BRIMEX S.A.'", Estudio Interno IIE/30/31/2023/EI-001/P/87, Confidencial.
- 26.- M.I. Rosales, "RESULTADOS DE PRUEBAS A IMANES PREPARADOS CON POLVO DE FERRITA DE 'BRIMEX S.A.' E IMPORTADA", Reporte Parcial IIE/31/2023/I/01/P/86, Confidencial.
- 27.- M. Medina, "EL PROCESO CE-LA DESARROLLADO POR LOS LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL", III Simposio Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras, Dic. 1987, Gto. México.
- 28.- M. Sagawa, S. Fujimura, et al., "NEW MATERIAL FOR PERMANENT MAGNETS ON A BASE OF Nd AND Fe", J. Appl. Phys. 55(6), 1984, pp 2083-7.
- 29.- M. Sagawa, S. Fujimura, et. al., "PERMANENT MAGNET MATERIALS BASED ON THE RE-Fe-B TETRAGONAL COMPOUNDS", IEEE Trans. Mag-20(5), 1984, pp. 1584-9.
- 30.- M. Yokokura, "UPDATED JAPANESE MARKET SITUATION IN NdFeB MAGNET APPLICATIONS", presented at "The Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnet Market" Feb. 26-28. Cal. USA 1989.
- 31.- N.E.Topp, "THE CHEMISTRY OF THE RARE-EARTH METALS", Elsevier Publishing Co., Netherlands, 1965.
- 32.- R. Hahn, H. Retelsdorf, "PRODUCTION AND USE OF FERRO-BORON SUPPLIES", Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications, edited by I.V. Mitchell, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- 33.- R. Lee, "HOT PRESSED NEODYMIUM-IRON-BORON MAGNETS", Appl. Phys. Lett., Vol. 46, No.8, 1985, pp. 790-1.

- 34.- R. Miranda, M.I. Rosales, S. Chattopadhyay, "DESARROLLO DE TINTAS MAGNETICAS Y DISPOSITIVOS DE PRUEBA EMPLEADOS PARA SU EVALUACION", Memorias XII Congreso de la Academia Nacional de Ingenieria, 1986.
- 35.- R. Rubinovich, R. Lozano, M. Elias, "MINERALOGIA DE LOS LANTANIDOS EN LAS VETAS RADIOACTIVAS DEL AREA EL PICACHO TAMAULIPAS, MEXICO", III Simposio Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras, Dic. 1987, Gto. México.
- 36.- R. Rudershausen, "PERMANENT MAGNETS IN TRANSPORTATION", presented at "The Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnet Market" Feb. 26-28. Cal. USA 1989.
- 37.- R. Tebble, D. Craik, "MAGNETIC MATERIALS", Wiley-Interscience, 1967.
- 38.- V. Rivera, P. Anaszkiwicz, et. al., "PROTOTIPO PARA FABRICAR METALES AMORFOS", Instrumentación y Desarrollo Vol. 2, No. 9, 1989, pp. 45-51.
- 39.- W.E. Wallace, "RARE EARTH-TRANSITION METAL PERMANENT MAGNET MATERIALS" J.P. S.S. Chem. 16, 1985, pp 127-62.
- 40.- W. F. Bleeke, "NEODYMIUM BREAKS THE MOLD FOR MAGNETS", Machine Design, Sep. 1986, pp 67-70.
- 41.- Y. Matsuura, M. Sagawa, S. Fujimura, "PROCESS FOR PRODUCING PERMANENT MAGNET MATERIALS". US PATENT No. 4,597,938. 1986.

APENDICE I.

CONCEPTOS SOBRE MAGNETISMO.

La inducción magnética se define como:

$$B = \mu H \quad (1)$$

donde μ es la permeabilidad del material y H es el campo magnético. En términos de la intensidad de magnetización y campo magnético se define como:

$$B = H + 4 \pi M \quad (2)$$

con B , H y M codireccionales. Si el momento magnético del espécimen es cero entonces $B = H$. La permeabilidad magnética se define como:

$$\mu = B / H \quad (3)$$

En sistemas reales se emplea la permeabilidad relativa, que está dada por la relación de la permeabilidad del material entre la permeabilidad del vacío. La susceptibilidad magnética es:

$$X = M / H \quad (4)$$

y substituyendo en (2) tenemos:

$$B / H = 1 + (4 \pi M) / H$$

obteniéndose entonces:

$$\mu = 1 + 4 \pi X \quad (5)$$

CLASIFICACION DE LOS MATERIALES MAGNETICOS.

Substancias paramagnéticas. Son aquéllas que presentan una susceptibilidad magnética positiva, es decir una permeabilidad mayor de 1. Una substancia paramagnética en presencia de un campo magnético, se orientará paralelamente a la dirección del campo. El paramagnetismo se debe al momento magnético asociado a cada átomo o molécula originado por el movimiento orbital o de espín electrónico. La aplicación del campo origina el alineamiento de los momentos magnéticos atómicos o moleculares en forma paralela al campo, originando una magnetización global del espécimen. Con el aumento de temperatura, este ordenamiento disminuye debido a la agitación térmica, hasta que a cierta temperatura se reduce totalmente a cero.

Materiales diamagnéticos. Estos no presentan un momento magnético neto, como es el caso de dos electrones en el mismo orbital que giran en sentidos opuestos. En estos materiales los electrones en un orbital giran de tal forma en presencia de un campo magnético, que se oponen al efecto del campo y su susceptibilidad es negativa.

Substancias ferromagnéticas. Son aquéllas que a la temperatura del cero absoluto, presentan todos sus momentos magnéticos atómicos ordenados paralelamente, en la red cristalina, hasta que a la temperatura de Curie¹ (Tc) y por arriba de ella el ordenamiento desaparece totalmente y el sistema se torna paramagnético.

Materiales antiferromagnéticos. En estos materiales los momentos magnéticos se encuentran ordenados antiparalelamente entre sí, de modo que no presentan un momento magnético neto.

Materiales ferrimagnéticos. Son aquéllos que presentan una magnetización neta como resultado de la diferencia en sus momentos magnéticos acoplados antiparalelamente.

La mayoría de los materiales cuyas propiedades magnéticas tienen importancia a nivel comercial son ferromagnéticos o ferrimagnéticos.

ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

Un monocristal ferromagnético presenta direcciones de magnetización preferenciales, por lo que su magnetización en cualquier otra dirección requiere de una cantidad adicional de energía que es proporcional al ángulo formado entre la dirección preferencial y la de magnetización. Esta energía adicional está dada por:

$$E_k = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + \dots \quad (6)$$

donde:

K_1, K_2 , etc. son constantes.

θ = ángulo entre la dirección de magnetización y la dirección preferencial.

Esta ecuación se deriva suponiendo que la magnetización en el plano basal es isotrópica, es decir, suponiendo una simetría cilíndrica del sistema. Para algunos materiales como los elementos de tierras raras que nos ocupan, la siguiente expresión es más adecuada:

$$E_k = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + K_3 \text{sen}^6\theta + K_4 \text{sen}^6\theta \cos 6\phi \quad (7)$$

¹ La temperatura de Curie es aquélla a la cual un material magnético pierde totalmente su magnetización, como consecuencia de la agitación térmica provocada a esa temperatura.

donde ϕ es el ángulo entre la dirección de magnetización y el eje cristalográfico a , en el plano basal. Para valores pequeños de θ la expresión se reduce al primer término.

El campo anisotrópico H_k se define como:

$$H_k = - \frac{1}{M_s} \frac{d^2 E_k}{d\theta^2} \quad (8)$$

y puede considerarse como el campo requerido para rotar la magnetización de la dirección preferencial.

Una dirección de magnetización preferencial puede ser inducida artificialmente mediante tratamientos térmicos del material en presencia de un campo magnético.

DOMINIOS MAGNETICOS

Los cristales ferromagnéticos presentan una magnetización intrínseca (en ausencia de campo magnético) debida a la fuerte interacción positiva de espín electrónico, la cual da origen a un alineamiento paralelo de estos espines y de sus momentos magnéticos asociados.

La reducción total de la magnetización de un material mediante la creación de un desalineamiento total a temperatura muy por abajo de la temperatura crítica o de Curie, requeriría campos magnéticos del orden de millones de oersteds. Sin embargo, una reducción en la magnetización tal como la que ocurre en el ciclo de histéresis, es posible debido a la subdivisión de la muestra en pequeños dominios, los cuales están uniformemente magnetizados ya sea en una u otra dirección, de manera que la magnetización neta es pequeña o cero. La Figura 1 muestra algunos ejemplos de estas estructuras de dominio.

La estructura de dominios de la Figura 1a es clásica de un cristal uniaxial con dirección de magnetización preferencial paralela al eje z . La subdivisión en dominios produce una disminución en la energía de polo libre que se genera en los extremos de la muestra. El efecto de un campo que se aplique paralelamente a la dirección z trae como consecuencia el desplazamiento de los límites de dominio en la dirección x , de manera que los dominios magnetizados paralelamente a la dirección del campo, crecen a expensas de los dominios antiparalelos. A campos elevados, aplicados en una dirección diferente de z , los cambios en magnetización se llevan a cabo por rotación de los dominios como un todo.

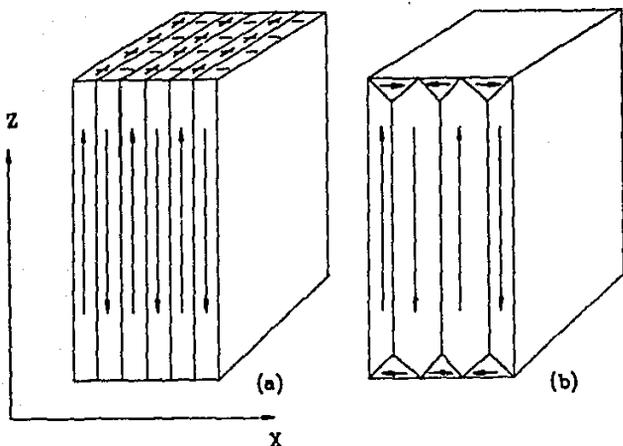


FIG. 1. DIFERENTES ESTRUCTURAS DE DOMINIOS MAGNETICOS.

En la Figura 1b se presentan dos direcciones de magnetización preferencial, una paralela al eje x y otra al eje z, que permiten la formación de cierre de dominios en los extremos de la muestra y sobre las paredes de dominio en el estado desmagnetizado. La subdivisión en dominios está limitada debido a la existencia de una energía de frontera asociada con las paredes de dominio, análoga a la tensión superficial.

La formación de dominios en partículas pequeñas puede llegar a ser energéticamente desfavorable, debido a la energía relativamente alta que se involucra en la formación de paredes de dominio. Sin embargo, en algunos materiales, particularmente aquéllos de baja anisotropía, la estructura de simple dominio puede no ser el estado de menor energía.

El problema de partículas de simple dominio es de importancia comercial en el desarrollo de materiales magnéticos permanentes. Una coercitividad alta será el resultado tanto de una forma de partícula altamente anisotrópica (forma acicular) como de un valor elevado de la constante anisotrópica K.