

## Temperatura de Curie em Ligas do Tipo Fe-(Nd<sub>0,5</sub>+MM<sub>0,5</sub>)-B e Evidências da Formação da Fase Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B Hidretada Nessas Ligas (MM = Mischmetal Brasileiro).

Cleber S. Alves<sup>1</sup>, Sérgio Gama<sup>2</sup>, Esmet M. Ammar<sup>3</sup> e Paulo R. Mei<sup>4</sup>

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

Caixa Postal 6080 -13.083-970 - Campinas - SP

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

Caixa Postal 6165 - 13.083-970 - Campinas - SP

### RESUMO

Nesse trabalho estudamos o efeito em ligas fundidas, tratadas e sinterizadas do tipo Fe-Nd-B, da substituição de 50% de Neodímio puro por Mischmetal brasileiro rico em Cério e de baixo custo. Os resultados apresentam uma T<sub>c</sub> para o composto 14:2:1 em torno de 285 °C para todas as ligas produzidas, com exceção das ligas sinterizadas após fundidas, que apresentaram em suas medidas apenas os sinais correspondentes ao Fe e a um outro composto estável que não parece ser o composto 14:2:1, cuja T<sub>c</sub> é de 325 °C. Tanto para as ligas como fundidas quanto para as tratadas, verifica-se um sinal de uma fase magneticamente ordenada a 445 °C, com intensidade equivalente a do composto 14:2:1, que desaparece quando aquecidas acima dos 500 °C. Uma série de ciclos de medidas à temperatura de 450 °C foram feitas e notou-se que essa fase vai se decompondo enquanto o sinal do composto 14:2:1 aumenta, o que parece indicar que essa fase metaestável seja um hidreto do composto Fe<sub>14</sub>MM<sub>2</sub>B.

### ABSTRACT

In this work, we have studied the effect of replacement of 50% of Nd by brazilian Mischmetal Ce-rich, on as-cast, treated and sintered Fe-Nd-B based alloys. The results show the 14:2:1 compound presents a T<sub>c</sub> = 285 °C in all of as-cast and sintered alloys but the treated alloys whose measurements show two transition's signals: to the Fe at 770 °C and to another stable phase that not seems to the 14:2:1 compound, at 325 °C. To the as-cast and treated alloys we observed a transition's signal at 445 °C, whose intensity is as high as the 14:2:1 compound that disappear when the alloy is heating over 500 °C. After some heating/cooling cycles of measurements from room temperature up to 450 °C, is verified the intensity of this signal decrease with increasing of the 14:2:1 compound's signal. These results indicate the metastable phase should be an Fe<sub>14</sub>MM<sub>2</sub>B hydride.

## I - INTRODUÇÃO

Com o anúncio das formidáveis propriedades magnéticas apresentadas pelas ligas do tipo Fe-Nd-B [1,2], devidas à fase trigonal de composição  $Fe_{14}Nd_2B$  [3], uma grande variedade de aplicações para esses ímãs foi vislumbrada [4], especialmente para aquelas onde são necessários ímãs de tamanho miniaturizado, mas com altos valores de coercividade e produto-energia. No entanto, comparados com os ímãs a base de Sm-Co, os magnetos de Fe-Nd-B apresentam um valor para a temperatura de Curie muito baixo ( $312\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), podendo ser usado sem perdas de suas propriedades magnéticas intrínsecas até no máximo  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que limita a utilização desses ímãs, especialmente para uso em dispositivos eletromecânicos. Tentando solucionar esse problema, uma série de alternativas têm sido estudadas, como a substituição parcial de seus elementos de liga, ou a adição de outros metais ou terras raras a ela [5-9]. Por outro lado, existe também uma série de estudos relacionados a substituição das terras raras puras por matérias-primas mais baratas sem perda considerável de suas propriedades magnéticas. Já foi tentada a substituição parcial do Nd por mischmetal. Os principais trabalhos nesta área datam de 1988 e apresentaram resultados promissores [10-17]. Alves [17] estudou a substituição de Nd por MM na fase 14:2:1 (DEQ/UFRN, em colaboração com o LMBT-UNICAMP), utilizando-se MM brasileiro, tendo-se obtido que a substituição é plausível até 50%. Até essa concentração foi reportada uma microestrutura bifásica constituída do composto  $Fe_{14}MM_2B$  coexistindo com uma fase minoritária rica em terra rara, analogamente ao que acontece com as ligas à base de Nd. Recentemente foi confirmada a existência de uma terceira fase, provavelmente de composição  $Fe_4MMB_4$ , em quantidade muito pequena, para aquela liga. Até esse nível de substituição conseguiu-se um valor de  $T_c$  de  $280^{\circ}\text{C}$ , o que é muito razoável, ainda preservando a anisotropia da fase, manifestada pela preservação dos domínios magnéticos. Até agora, porém, nenhum trabalho registrou a formação da fase hidretada de 14:2:1 a partir da absorção do Hidrogênio do ar pela matriz, como foi verificado em nossas amostras. Amostras com várias composições baseadas na estequiometria Fe-( $Nd_{0,5}+MM_{0,5}$ )-B, foram produzidas e realizadas medidas de  $T_c$  para essas ligas como fundidas, tratadas e sinterizadas, a fim de verificar a influência dessa substituição sobre a formação de compostos ferromagnéticos nessas ligas.

## II - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Foram preparadas amostras com 5g, utilizando-se Fe 99,98%, Nd 99,9% e Boro 99,5% (% em peso). A composição do mischmetal é mostrada na tabela 1. Na preparação, tomou-se o cuidado de se considerar a quantidade de Fe já presente na composição do mischmetal.

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

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

As amostras produzidas tiveram as seguintes composições:  $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_7$ ,  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7,5}\text{MM}_{7,5}\text{B}_8$ ,  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_8$  e  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$ . Essas amostras foram fundidas em forno a arco de fusão, sob atmosfera de Argônio, a uma pressão de 0,9 atm e uma corrente de 120A. Para garantir uma boa homogeneização das amostras, cada uma foi fundidas três vezes, tomando-se o cuidado de se virar a amostra ao final de cada fusão. Além disso, a construção do forno e a geometria do cadinho permitem que a amostra escorra e se misture durante a fusão. Para o tratamento térmico das amostras, após fundidas elas foram enroladas em folha de Tântalo, encapsuladas em tubos de Quartzo sob atmosfera de Argônio, dessa forma aquecidas a 1373K por uma semana em um forno resistivo construído no laboratório do GPCM (Instituto de Física) e então resfriadas em água à temperatura ambiente. Em seguida, tanto as amostras fundidas quanto as tratadas foram trituradas em um pilão de aço e depois moídas em um moinho de bolas de aço inoxidável. Tomou-se o cuidado de molhar o pó das amostras com Ciclohexano, a fim de evitar oxidação durante o processo de moagem. Após moídos, os pós (com diâmetro médio de  $40\mu\text{m}$ ) foram colocados em uma câmara de vácuo até que o Ciclohexano tivesse se evaporado completamente, deixando-os secos [18]. Para a sinterização, os pós das amostras fundidas foram peneirados até a obtenção de grãos com tamanho  $\leq 0,25\text{mm}$ , colocados em um molde cilíndrico de borracha, prensados em uma prensa isostática marca AUTOCLAVE ENGINEERS e submetidos a uma pressão de 3000 atm. A pastilha resultante é encapsulada em um tubo de Quartzo sob atmosfera de Argônio e sinterizada a  $1100^\circ\text{C}$  por uma hora em um forno elétrico marca HARPER ELECTRIC FURNACE CORP., que pode atingir a temperatura máxima de  $1500^\circ\text{C}$ . Terminada a sinterização, o tubo de Quartzo foi rapidamente resfriado em água à temperatura ambiente. Para a obtenção de melhores propriedades magnéticas realizamos um segundo tratamento térmico a  $630^\circ\text{C}$  por uma hora, resfriando em seguida em água. Finalmente, para a realização da medida termomagnética foi utilizado um dispositivo de medidas construído em nosso laboratório, que permite medidas de susceptibilidade magnética desde  $-30^\circ\text{C}$  até  $1000^\circ\text{C}$ .

### III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

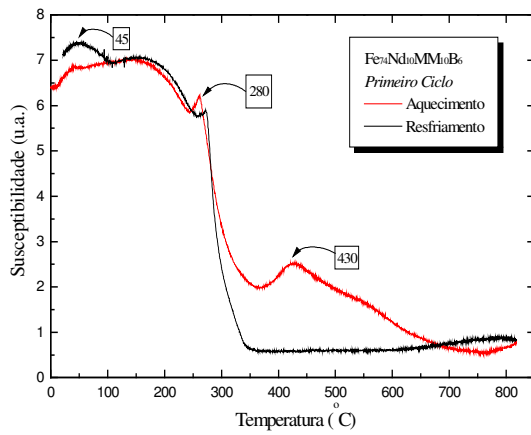
#### III.1 - AMOSTRAS FUNDIDAS

Os resultados das análises termomagnéticas, realizadas da temperatura ambiente a  $850^\circ\text{C}$ , são apresentados nas figura 1. Na figura 1 (a) podem-se observar as curvas do primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento para a liga  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$ . Ela apresenta dois sinais magnéticos na sua curva de resfriamento, indicando a existência de dois compostos magneticamente ordenados. O sinal a  $45^\circ\text{C}$  deve estar associado à transição magnética de um composto do tipo  $\text{Fe}_{17}\text{MM}_2$ , uma vez que a temperatura de Curie da fase  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  é de  $54^\circ\text{C}$ .

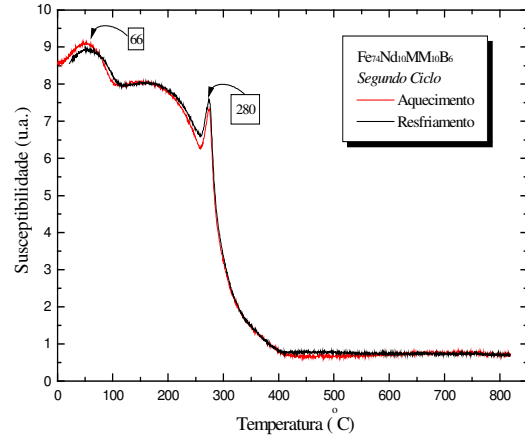
A quantidade deste composto na liga em questão deve ser muito pequena, uma vez que ele não foi detectado nas análises por difração de raios-x e metalografia óptica [19]. O segundo sinal, a  $280^\circ\text{C}$ , é a transição do composto 14-2-1. Essas análises termomagnéticas revelam uma microestrutura fora do equilíbrio nestas ligas no estado bruto de fusão, como pode ser observado nas curvas de aquecimento de todas as amostras em estudo, que revelam sinais de transição a  $445^\circ\text{C}$  e a  $665^\circ\text{C}$ , sendo que esse último sinal aparece com maior intensidade na amostra com composição  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{7,5}\text{MM}_{7,5}\text{B}_8$ . Nas demais amostras, o sinal a  $665^\circ\text{C}$  se confunde com o sinal de transição do Ferro, a  $770^\circ\text{C}$ .

Em uma subsequente segunda análise de TMA, após essas amostras terem sido aquecidas até  $800^\circ\text{C}$ , as curvas tanto de aquecimento quanto de resfriamento apresentam o mesmo comportamento (figuras 1(b), 1(d), 1(f) e 1(h)), sem que as transições a  $445^\circ\text{C}$  e  $665^\circ\text{C}$

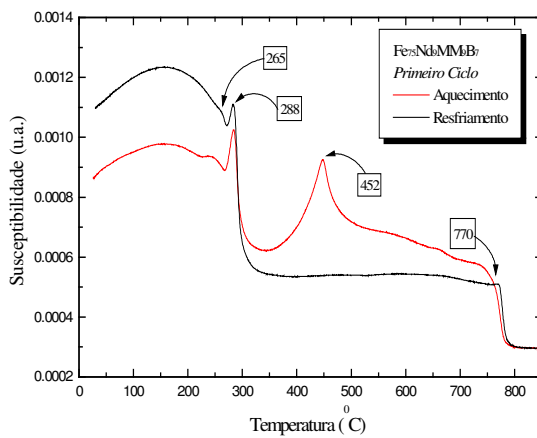
tenham sido verificadas, provando se tratar de sinais correspondentes a fases metaestáveis. Estes fatos indicam que a microestrutura dessas ligas tendem a um equilíbrio de fases quando aquecidas a 800 °C.



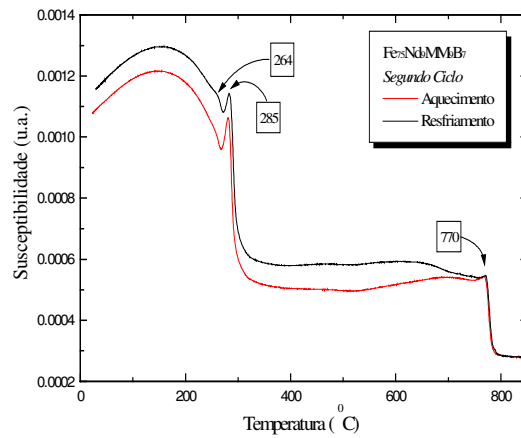
(a)



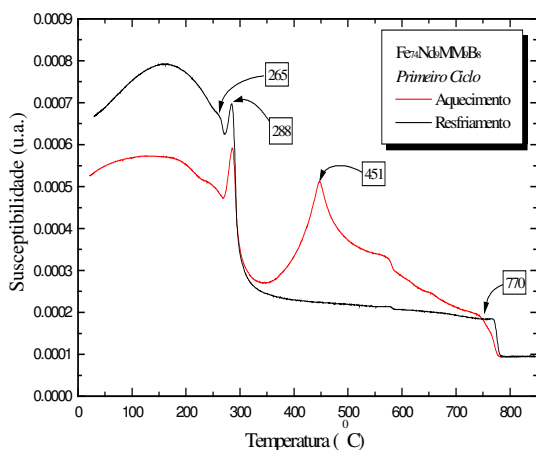
(b)



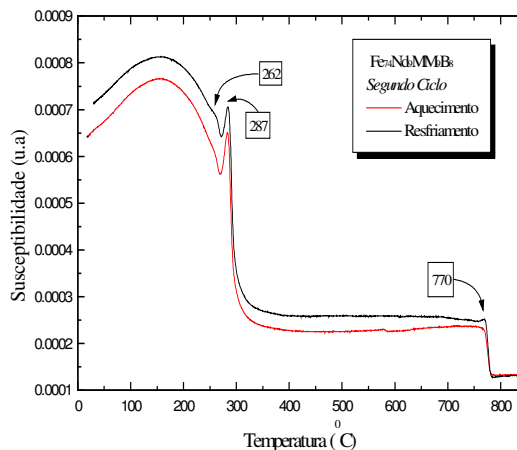
(c)



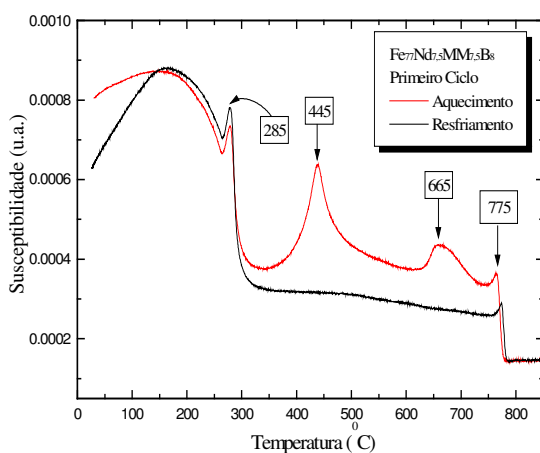
(d)



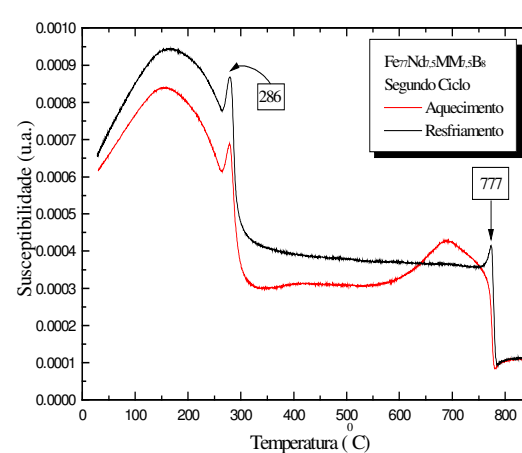
(e)



(f)



(g)



(h)

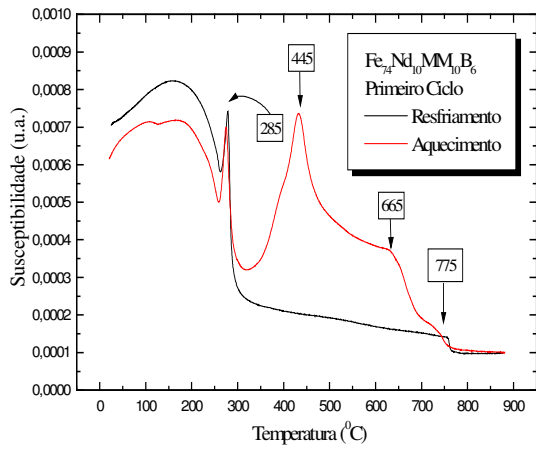
FIGURA 1 - Curvas de análise termomagnética das ligas como fundidas.

Os valores das temperaturas de Curie foram tomadas através do cálculo da derivada das curvas de resfriamento obtidas.

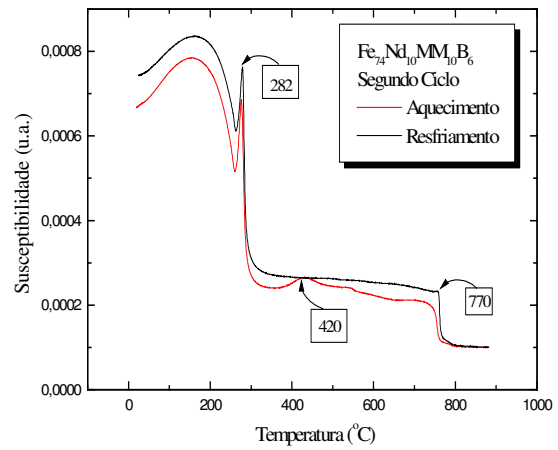
### III.2 - AMOSTRAS TRATADAS

Os resultados das análises termomagnéticas para as amostras tratadas realizadas entre a temperatura ambiente até 850 °C são apresentados na figura 2.

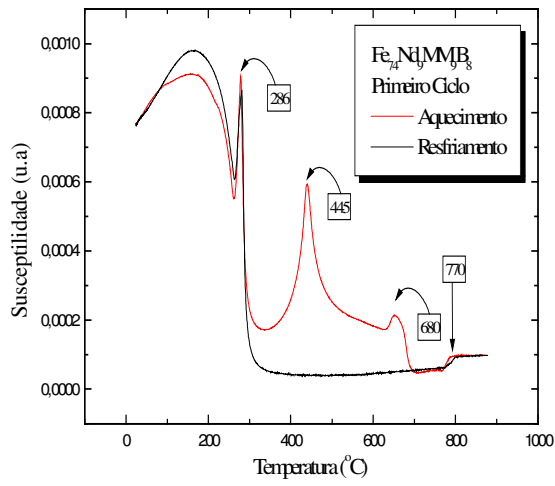
Todas as curvas obtidas no primeiro e no segundo ciclos de medidas para essas amostras apresentaram temperaturas de Curie para o composto 14-2-1 muito próximas das verificadas para as amostras como fundidas, como mostrado na tabela 2. Já para as curvas de aquecimento de todas as amostras foram detectados outros sinais de transição ferromagnética/paramagnética, aproximadamente a 445° C e a 670° C, como havia sido verificado para as amostras como fundidas, mas agora com maior intensidade, indicando a existência de pelo menos mais um composto magneticamente ordenado, como mostrado nas figuras 2 (a), 2(c), 2(e) e 2(g).



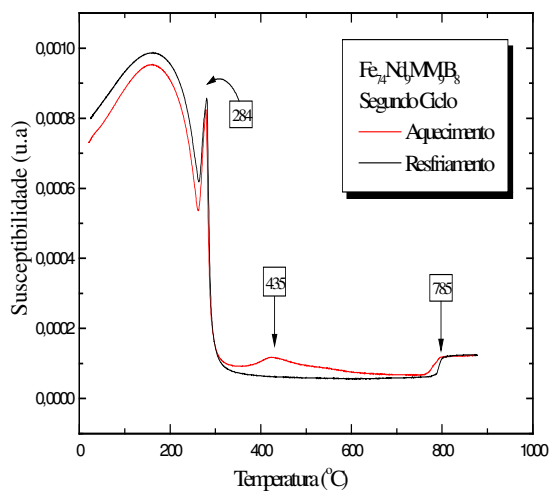
(a)



(b)



(c)



(d)

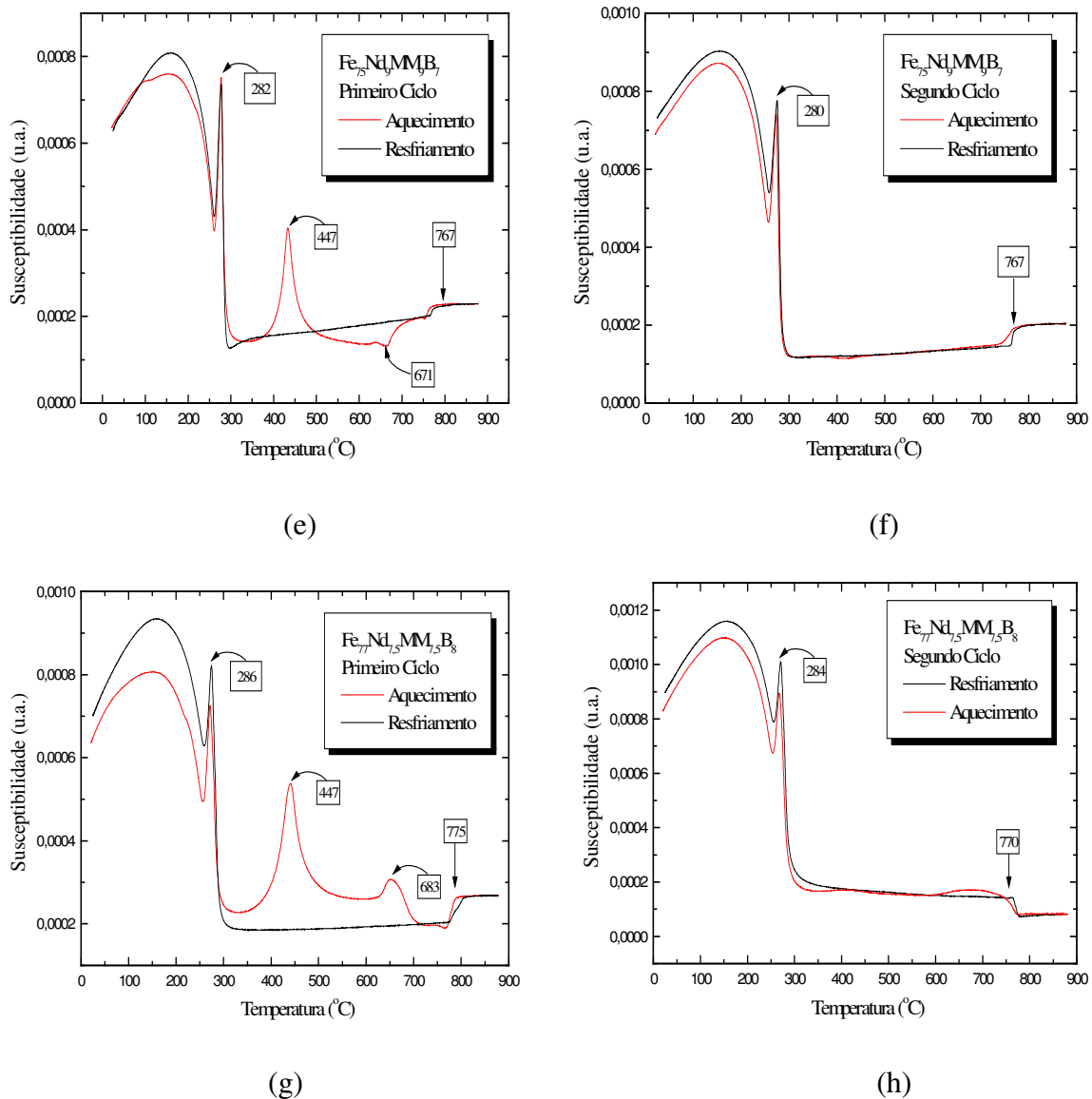


FIGURA 2: Curvas de análise termomagnética das ligas tratadas.

TABELA 2: Valores das temperaturas de Curie do composto 14-2-1 para as amostras com Mischmetal como fundidas e tratadas.

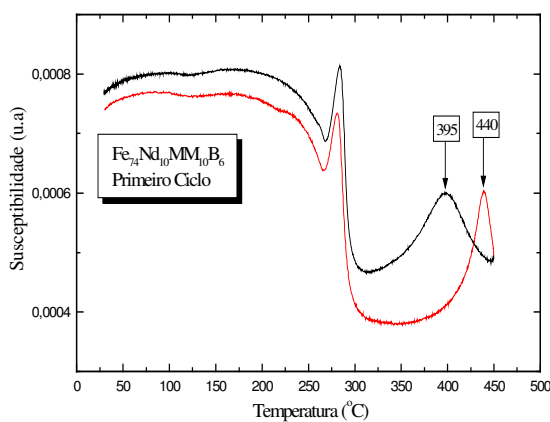
Liga	Temperatura de Curie (° C)	
	Fundida	Tratada
$Fe_{74}Nd_9MM_9B_8$	287	284
$Fe_{75}Nd_9MM_9B_7$	285	280
$Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$	280	282
$Fe_{77}Nd_{7.5}MM_{7.5}B_8$	285	286

Nota-se que a intensidade do sinal a 445° C é muito alta, chegando a se igualar à do composto 14-2-1 para a amostra  $Fe_{74}Nd_{10}MM_{10}B_6$ , como mostrado na figura 3 (a). Numa primeira análise, acreditamos que essas transições fossem devidas a formação de fases metaestáveis de terras raras, no entanto, se esses sinais estivessem realmente relacionados à formação desses

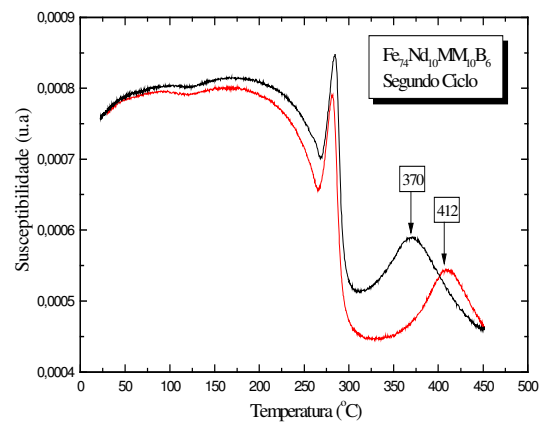
compostos metaestáveis, eles não deveriam ter sido detectados após o tratamento térmico aplicado àquelas amostras. Sobram-nos então duas alternativas: a formação de uma nova fase magnética que se decompõe em torno de 670° C, ou a hidretação da fase 14-2-1 pelo ar, durante alguma etapa da produção das amostras. Como não foi encontrado nenhum indício, em nenhum dos métodos de análise até agora empregados, de que uma nova fase se tenha formado, a hipótese de ter ocorrido a hidretação da fase 14-2-1 nos parece ser a mais provável. Outro aspecto a ser considerado é que o sinal de transição a 670° C encontrado em nossas amostras está de acordo com a temperatura de dessorção do Hidrogênio da fase rica em Nd para ligas do tipo Fe-Nd-B produzidas pelo processo HDDR [20-22]. Ligas produzidas por esse processo, quando aquecidas sob atmosfera de Hidrogênio, apresentam a dissociação de sua matriz em hidreto de Nd, Fe<sub>2</sub>B e Ferro- $\alpha$ . Não verificamos a existência da fase 2:1, mas a existência de Ferro livre verificado nas amostras pode estar relacionada a esse fenômeno. No entanto, McGuinness et. al. [20] citam a temperatura em que o Hidrogênio se dissocia da matriz Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B em torno de 200° C, o que não foi verificado em nossas amostras.

### III.2 - FASE HIDRETADA

Com base nos resultados obtidos das medidas de T<sub>c</sub> para as amostras tratadas, iniciamos um estudo do comportamento termomagnético da fase de T<sub>c</sub> = 445 °C. Para tanto, realizamos uma série de medidas com uma mesma amostra, até uma temperatura bem próxima da transição desse composto. As figuras 3 (a) a (d) apresentam os resultados obtidos para a amostra Fe<sub>74</sub>Nd<sub>10</sub>MM<sub>10</sub>B<sub>6</sub> ao longo de 7 ciclos de medidas até 455 °C.



(a)



(b)



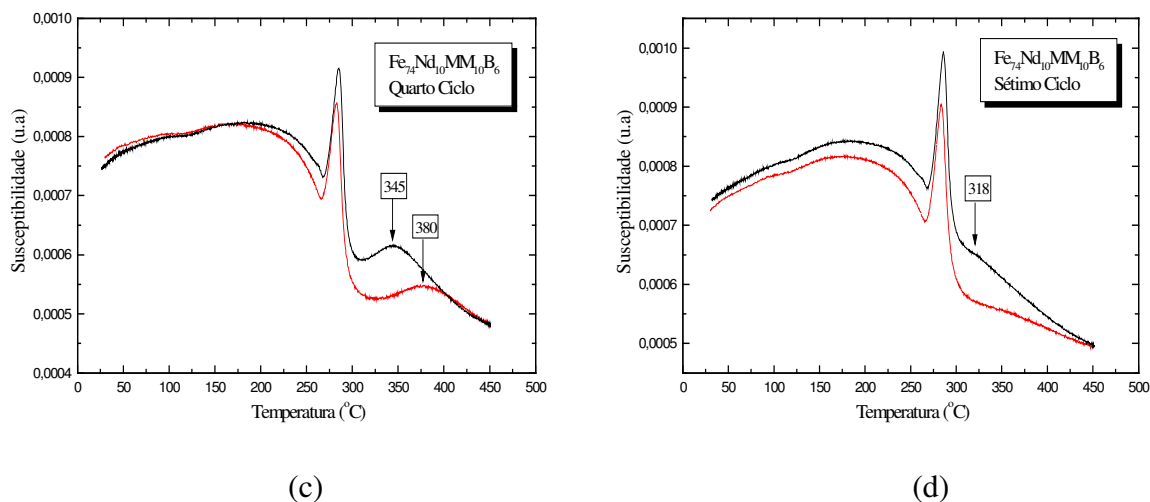


FIGURA 3: TMA em vários ciclos para a amostra como fundida  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_{10}\text{MM}_{10}\text{B}_6$ .

Observa-se que à medida que os ciclos se sucedem, a  $T_c$  daquele composto diminui, assim como a intensidade com que o seu respectivo sinal é registrado, enquanto o sinal do composto 14:2:1 aumenta. Esses resultados indicam que esse composto metaestável é muito provavelmente um hidreto de 14:2:1, que se decompõe na fase 14:2:1 liberando  $\text{H}_2$ . Isnard [23] reportou que para o hidreto  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{BH}_4$  a temperatura de Curie é de  $400^\circ\text{C}$ . Essa diferença em relação à nossa medida pode estar relacionada com a taxa de aquecimento utilizada por ele ( $5\text{K}/\text{min}$ ), muito menor que a utilizada por nós [ $50\text{K}/\text{min}$ ] durante a medida. Também foram feitas medidas de  $T_c$  para essas ligas sinterizadas. A curva resultante para a amostra  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_8$  é mostrada na figura 4.

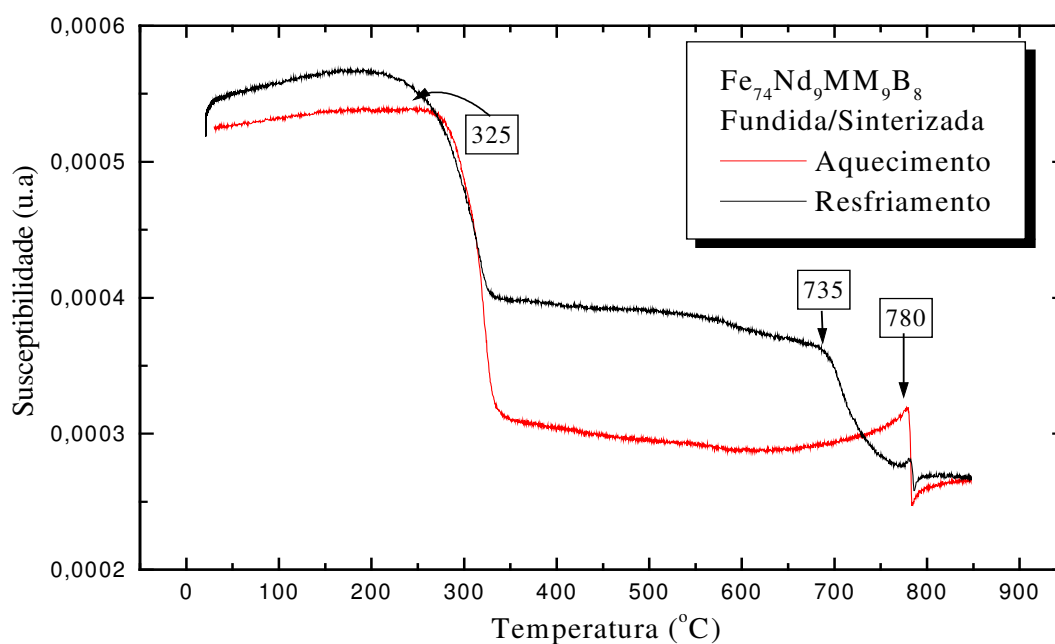


FIGURA 4: TMA para a amostra  $\text{Fe}_{74}\text{Nd}_9\text{MM}_9\text{B}_8$  como fundida, após sinterização.

Verifica-se que o sinal característico do composto 14-2-1 não foi detectado, apesar de haver uma transição registrada a 325 °C. Todas as demais amostras apresentaram resultados semelhantes.

#### IV - CONCLUSÕES

Para todas as amostras foi confirmada a existência do composto ferromagnético 14:2:1 a uma temperatura em torno de 285 °C. Esse valor é relativamente alto, considerando-se a quantidade de Nd substituído por MM.

Para o primeiro ciclo de medidas, tanto as amostras fundidas como as tratadas apresentaram também transições magnéticas correspondentes ao Fe livre e a outro composto magneticamente ordenado, cuja transição se dá a 445 °C e que se decompõe a 665 °C. Esses fatores indicam que em alguma etapa do processo de produção dessas ligas a fase majoritária 14:2:1 absorveu Hidrogênio do ar, formando um hidreto de 14:2:1 coexistindo com a matriz não hidretada.

Em relação à  $T_c = 325$  °C, a única certeza que nós temos é que não se trata de um erro de funcionamento do equipamento, uma vez que foi feita uma medida usando como padrão o Ni, cuja  $T_c = 358$  °C, tendo o equipamento registrado uma  $T_c = 360$  °C para esse elemento. Uma possibilidade é da matriz ter sido contaminada com Carbono, uma vez que as amostras foram moídas enquanto mergulhadas em Ciclohexano, formando um carbeto de 14:2:1. Ainda são necessárias outras análises a fim de confirmar as suspeitas em relação a essa transição.

#### VI - BIBLIOGRAFIA

- [1]Sagawa, M; Fujimora, S., Togawa, H., Yamamoto, H and Matsuura, Y. , J. Appl. Phys. , v.55, n.4, p. 2083, 1984.
- [2]Croat, J.J., Herbert, J.F., Lee, R.W., Pinkerton, F.E., J. Appl. Phys., v.55, n. 6, p.2078, 1984
- [3]Yamamoto, H., Matsuura, Y., Fujimura, S. and Sagawa, M., Appl. Phys. Lett., v.45, p. 1141, 1984.
- [4]Potenziani II, E and Leupold H.A., IEEE Trans. Magn., v. 22, n.5, p.1078, 1987.
- [5]Pedziwiatr, A.T., Wallace, W.E., Burzo, E., IEEE Trans. Magn. v.23, n.2, p.916, 1987.
- [6]Ma, B-M and Narasimhan, K.S.V.L., IEEE Trans. Magn., v.22, n.5, p.1795, 1986.
- [7]Leonowicz, M. and Kaszuwara, W., 14Th Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, v.1, p. 148, september/1996.
- [8]Abache and Oesterreicher, J. App. Phys., v.57, n.1, p.412, 1985.
- [9]Sagawa, M., Tenaud, T., Vial, F., Hiraga, K, IEEE Trans. Magn. v. 26, n.5, p. 1957, 1990.
- [10]Patel, S. G. - US Patent Number 34862/87. Citado em “Improving the Properties of Permanent Magnets - A Study of Patent Applications and Other Literature”, Ed. Koper, G. H. M. and Terpstra, M. - Elsevier Applied Science, London and New York, 1991.
- [11]Gong, W. and Hadjipanayis, G. C. - J. Appl. Phys., v.63, n.8, p.3513, 1988.
- [12]Yang, Y. C.; Chan, H. Y.; Liu, Z. X.; Liao, B.; Xiang, B. and Ho, W.- J. Appl. Phys., v.57, n.8, p.4115, 1985.
- [13]Boltich, E. B.; Oswald, E.; Huang, M. Q.; Hirosawa, S. and Wallace, W. E. - J. Appl. Phys., v.57, n.1, p.4106, 1985.
- [14]Yamasaki, J.; Soeda, H.; Yanagida, M.; Mohri, K.; Teshima, N.; Kohmoto, O.; Yoneyama, T. and Yamaguchi, N. - IEEE Trans. Magn., v.22, n.5, p. 763, (1986).
- [15]Okada, M.; Sugimoto, S.; Ishizaka, C.; Takana, T. and Homma, M. - J. Appl. Phys., v.57 n.1, p.4146, 1985.

- [16]Jurczyk, M. - J. Magn. Magn. Mater., v.73, n.199, 1988.
- [17]Alves, C. S. - Tese de Mestrado, DEQ/UFRN, 1996.
- [18]Mochida, K., Izumi, H., Shiomi, A., Iguchi, M. and Adachi, G., 14th Int. W. R.E. Magnets and Their App., v.2 , p.203, september/1996.
- [19] Alves, C.S., Gama, S., Ammar, E.M., Mei, P.R., aceito para publicação, 13º CBECIMAT, MECA476, dezembro/1998.
- [20]McGuinness, P.J., Zhang, X.J., Forsyth, H., Harris, I.R., J. Less-Common Metals, v.162, p.379, 1990.
- [21]McGuinness, Zhang, X.J., Yin, X.J. and Harris, I.R., J. Less-Common Metals, v.158, p.359, 1990.
- [22]Ragg, O.M, Nagel, H., Keegan, G., Harris, I.R., 14th Int. W. R.E. Magnets and Their App., v.1, p.8, 1996.
- [23]Isnard, O., Miraglia, S. and Fruchart D., 9th Int. Symp. M.A. and C. R-E Transition Metal Alloys, v.2, p.317, 1996.