

Estudio Mössbauer y magnético de aleaciones intermetálicas de Nd-Fe-Al-B para imanes permanentes

J. L. Sánchez Llamazares, S. Díaz Castañón, S. García García,
N. Suárez Almodovar y T. Rodríguez Esber

Laboratorio de Magnetismo, Instituto de Materiales y Reactivos para la
Electrónica (I.M.R.E.), Universidad de La Habana

RESUMEN

Las fases magnéticas presentes en el sistema $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_8\text{B}_8$ para $0.0 \leq x \leq 0.20$, han sido estudiadas mediante el Análisis Termomagnético y Espectroscopía Mössbauer. La presencia del boruro NdFe_4B_4 se detecta en todo el rango de composición.

Se reportan y discuten los espectros Mössbauer, estos sugieren una sustitución no preferencial del Al en los seis sitios cristalográficos del Fe. El campo de anisotropía, la magnetización de saturación y la temperatura de Curie decrecen con el contenido de Al. Se reporta la obtención de imanes permanentes sinterizados en el sistema Nd-Fe-Al-B con las siguientes propiedades: $(\text{BH})_{\text{máx}} = 180 \text{ MGOe}$, $iH_c = 808 \text{ kA/m}$, $B_r = 1.01 \text{ T}$, $bH_c = 637 \text{ kA/m}$

$$\text{Y } \frac{1}{B_r} \frac{\Delta B}{\Delta T} = 0.17 \% / ^\circ\text{C}, \rho = 7400 \text{ kg/m}^3.$$

ABSTRACT

The magnetic phases of the $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_8\text{B}_8$ permanent magnet alloys for $0.0 \leq x \leq 0.20$ has been studied by means of thermomagnetic analysis and Mössbauer spectroscopy. The presence of the paramagnetic boride NdFe_4B_4 is

detected in the whole range. The Mössbauer spectra for $0.0 \leq x \leq 0.20$ are reported and discussed; a non preferential occupancy of Al atoms over the different cationic sites is suggested. The anisotropy field, intrinsic saturation magnetization and Curie temperature decrease with the Al content. Sintered magnets in the Nd-Fe-Al-B with the following magnetic properties are reported: $(BH)_{\text{máx}} = 180 \text{ MGOe}$, $B_r = 1.01 \text{ T}$, $iH_c = 808 \text{ kA/m}$, $bH_c = 637 \text{ kA/m}$, $\frac{1}{B_r} \frac{\Delta B}{\Delta T} = 0.17 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ and $\rho = 7400 \text{ kg/m}^3$.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los imanes permanentes más utilizados comercialmente se clasifican en tres grandes grupos: las aleaciones tipo ALNICO, las ferritas hexagonales, y los compuestos intermetálicos a base de tierras raras y elementos del grupo de transición, en especial Co y Fe.

En 1984 Sagawa y colaboradores /1/ reporta la obtención de imanes permanentes sinterizados en el sistema ternario Nd-Fe-B que batan todos los records precedentes de propiedades magnéticas estáticas a temperatura ambiente. La aparición del Nd-Fe-B ha acaparado la atención de los investigadores y la industria no sólo por sus excepcionales propiedades, sino porque a diferencia de los magnetos de Sm-Co las materias primas para su elaboración son abundantes y relativamente baratas, además, la tecnología pulvimetalúrgica de obtención está bien establecida a escala industrial de modo que se prevé que en los próximos años estos materiales puedan irrumpir en el campo de algunas aplicaciones masivas de los imanes permanentes.

Las propiedades magnéticas de estas aleaciones están determinadas por el compuesto intermetálico ternario de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fase 2:14:1). Este presenta estructura tetragonal y combina una alta magnetización de saturación y anisotropía magnetocristalina, su temperatura de Curie (T_c) es de 312°C . Su desventaja esencial respecto a otras aleaciones está relacionada con que el coeficiente de variación de la remanencia con la temperatura ($\frac{1}{B_r} \frac{\Delta B}{\Delta T}$) es relativamente alto. Mejoramientos en este sentido se han logrado por las siguientes vías: a) Sustitución de parte del Fe por Co, lo que aumenta notablemente la T_c ; b) Adición de elementos que aumenten la fuerza coercitiva.

Los imanes permanentes sinterizados presentan propiedades óptimas para la composición $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, la que está enriquecida en Nd y B respecto al compuesto estequiométrico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La microestructura de los fundidos y sinterizados con esta composición muestra la existencia de tres fases, las que han sido identificadas mediante microscopía electrónica y microanálisis de RX como: el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ libre de defectos cristalinos /2/; una fase tetragonal rica en B, de composición $\text{Nd}_{1,109}\text{Fe}_4\text{B}_4$ con

una alta densidad de defectos cristalinos; y un eutéctico rico en Nd de composición aproximada 85-90 % át. de Nd, 3-5 % át. de Fe y trazas de B /3, 4/.

En la práctica, los imanes permanentes basados en el sistema Nd-Fe-B son policristales sinterizados de hasta 5 y 6 elementos cuya microestructura presenta varias fases. Una de las sustituciones de mayor interés es la de pequeñas cantidades de Fe por Al, lo que introduce un aumento notable de la fuerza coercitiva y facilita el proceso de obtención /5,6,7/. El presente trabajo está dedicado a la obtención y caracterización magnética de aleaciones intermetálicas e imanes sinterizados en el sistema $Nd_{16}(Fe_{1-x}Al_x)_{76}B_8$ para $0.0 \leq x \leq 0.20$.

2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

2.1. PREPARACIÓN DE FUNDIDOS Y SINTERIZADOS EN EL SISTEMA $Nd_{16}(Fe_{1-x}Al_x)_{76}B_8$

Mediante la técnica del Horno de Arco se prepararon aleaciones de composición química $NdFe_4B_4$ y $Nd_{16}(Fe_{1-x}Al_x)_{76}B_8$ con $0.0 \leq x \leq 0.20$, utilizándose como atmósfera protectora Argón. La pureza de los componentes de partida fue: Nd 99.99 %; Fe 99.95 %; Al 99.999 % y B 99.0 %. Las pérdidas por volatilización en Nd fueron compensadas mediante la adición en exceso de este elemento. Con el objetivo de estudiar el efecto de la sustitución del Aluminio en la composición de fases magnéticas y las propiedades magnéticas de estas aleaciones se estudiaron aleaciones fundidas (*as-cast*) las que en algunos casos fueron posteriormente homogeneizadas durante 15 días a 900 °C en atmósfera de argón.

Para la preparación de sinterizados se utilizaron botones fundidos de composición $x = 0.0, 0.04$ y 0.08 , en el estado *as-cast*. La trituración se llevó a cabo en dos etapas: manualmente en un mortero de ágata y con posterioridad en molino vibratorio de bolas de acero. El polvo obtenido fue secado, orientado con pulsos de campo y posteriormente prensado isostáticamente. Los tratamientos térmicos de sinterización y post-sinterización tuvieron una duración de una hora cada uno a temperaturas de 1100 °C y 625 °C respectivamente.

2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Para conocer la composición de fases magnéticas en los fundidos y sinterizados, así como determinar la temperatura de Curie se empleó el Análisis Termomagnético (TMA). Las mediciones se efectuaron en un analizador termomagnético construido en el laboratorio con un campo magnético externo de 5 kA/m. Los termomagnétogramas expresan la permeabilidad inicial (μ_0) en unidades arbitrarias en función de la temperatura.

La determinación del lazo de histéresis para las muestras sinterizadas se efectuó en un magnetómetro vibracional con un campo de saturación de 1.93 T. El campo de anisotropía (H_A) fue medido mediante la técnica de *Singular Point Detection* /8/. La determinación del momento magnético por unidad de masa (σ_s) fue hecha en un magnetómetro de impulsos con un campo máximo aplicado de 15 T.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro ELSCINT AME-30A en modo de transmisión y régimen de aceleración constante. Se utilizó una fuente radioactiva de 925 mBq para una densidad superficial de Fe de 0.1 kg/m^2 .

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN

3.1. ESTUDIO DE FUNDIDOS EN EL SISTEMA Nd-Fe-Al-B

En el rango de composición $0,0 < x < 0,08$ la curva de permeabilidad inicial (μ_0) en función de la temperatura permanece prácticamente constante, experimentando una única y rápida caída a T_c , lo que evidencia la monofasidad de estas muestras desde el punto de vista magnético. Sin embargo, para los fundidos con mayor contenido de Al ($0,10 < x < 0,15$) la situación cambia (ver la Fig. 1); detectándose la presencia de una segunda fase magnética (M1) de $T_c = 170^\circ\text{C}$, cuya cantidad se incrementa con el aumento del contenido de Al. Esta segunda fase coexiste con el compuesto tetragonal $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$. Es interesante destacar que en aleaciones de Nd-Fe-Co-B se ha detectado también en determinado rango de composición la presencia de una segunda fase con $T_c = 190^\circ\text{C}$ que coexiste con el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$; esta ha sido identificada como Nd-Co-B /2,9/. Nuestros resultados sugieren que en el sistema Nd-Fe-Al-B ocurre una situación similar.

La dependencia de T_c vs. x para el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ aparece en la Fig. 2. Nótese que para las muestras *as-cast* T_c decrece linealmente con el incremento de la sustitución de Al, mientras que las muestras bifásicas ($0,10 \leq x \leq 0,15$) una vez homogeneizadas disminuyen considerablemente su T_c ; lo que refleja la incorporación adicional del Al después del tratamiento térmico prolongado.

Los espectros Mössbauer tanto para las aleaciones *as-cast* como homogeneizadas en el rango $0,0 \leq x \leq 0,08$ no presentan diferencias significativas; estos aparecen en la Fig. 3 junto con el espectro característico del boruro paramagnético NdFe_4B_4 (Fig. 3a). Este último se obtuvo para saber si se encontraba aún presente, o si la contribución paramagnética que aparece en los espectros junto a la fase 2:14:1 pertenece a un nuevo compuesto paramagnético con algún contenido de Al. Los valores del desdoblamiento cuadrupolar y corrimiento isomérico (relativos al Fe) fueron de 0.57 mm/s y 0.028 mm/s respectivamente. Los espectros característicos para las composiciones

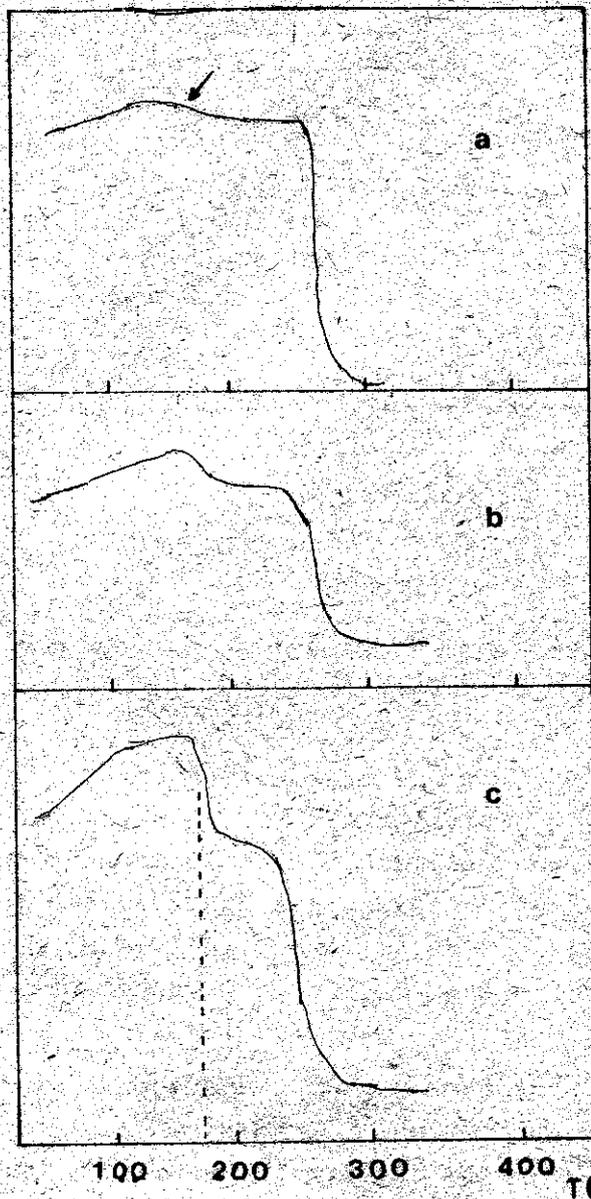


Figura 1. Termomagnétogramas para muestras *as-cast* en el sistema



a) $x = 0.10$,

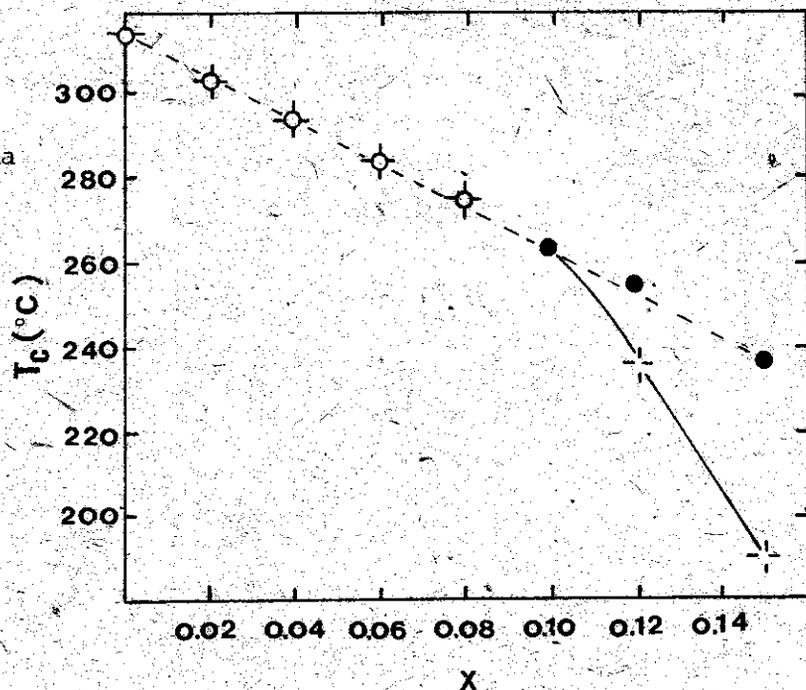
b) $x = 0.12$,

c) $x = 0.15$.

$0,0 \leq x \leq 0,08$ (Fig. 3b a 3f) muestran el rápido debilitamiento de los campos magnéticos hiperfinos para todos los sitios cristalográficos, incluso desde los dopajes más ligeros. A pesar del fuerte solapamiento de las líneas de absorción que hace imposible seguir la variación de los campos hiperfinos para cada subred en función del contenido de Al, es posible obtener una valiosa información cualitativa de los espectros: a) en todos los casos está presente el doblete central del compuesto paramagnético NdFe_4B_4 , además, la cantidad de esta fase se incrementa con x . No se detectan otras fases no magnéticas, no obstante, no se puede excluir la posibilidad de que pueda existir algún otro compuesto no magnético de Al que no contenga Fe no detectable mediante el TMA y la espectroscopía Mössbauer; b) el rápido debilitamiento de los campos hiperfinos y la reducción de las intensidades de todas las subredes sugiere que los átomos de Al no exhiben una marcada preferencia por uno de los seis sitios cristalográficos del Fe en la celda elemental.

Figura 2. Temperatura de Curie en función del contenido de Al para el sistema $Nd_{16}(Fe_{1-x}Al_x)_7B_8$

- (o) muestras *as-cast* monofásicas magnéticamente,
- (●) muestras *as-cast* bifásicas magnéticamente,
- (+) muestras homogeneizadas.



La Figura 4 muestra los espectros para las muestras homogeneizadas en el rango $0.10 \leq x \leq 0.15$. Las líneas de absorción están fuertemente solapadas, pero el debilitamiento del campo hiperfino promedio con el incremento del contenido de Al es evidente y mayor que el obtenido para los fundidos lo que evidencia que el compuesto 2:14:1 incorpora Al cuando la fase M1 es reabsorbida con el tratamiento térmico, la disminución de T_c en ese rango avala también esta afirmación.

El espectro Mössbauer y TMA correspondientes a $x=0.20$ aparecen en la Fig. 5; tanto para las muestras *as-cast* como homogeneizadas, la única fase magnética que se detecta es M1 (Fig. 5a), esto sugiere que el límite de solubilidad del Al está para $0.15 < x < 0.20$. El espectro (Fig. 5b), muestra el doblete del compuesto $NdFe_4B_4$ y una ancha contribución magnética que asignamos a M1; para caracterizar esta fase se requeriría la determinación del espectro a bajas temperaturas para reducir la relajación magnética y el fuerte solapamiento de las líneas.

3.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE SINTERIZADOS EN EL SISTEMA Nd-Fe-Al-B

Un estudio del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda para polvos hecho mediante la microscopía electrónica de barrido reveló que no existen diferencias significativas entre la de 2 y 3 horas; esto permite reducir el tiempo y con ello la oxidación durante el proceso. Las micrografías muestran también la existencia de poblaciones de partículas grandes (8 μm) mezcladas con partículas pequeñas (2 μm) lo que puede atribuirse a no contar con un método de trituración grueso apropiado. La existencia de distintas poblaciones de partículas puede influir en que la orientación de estas no sea uniforme; si tenemos en cuenta el volumen de cada partícula,

las grandes sufrirán un torque mayor que las pequeñas y por tanto, se orientarán mejor que estas. Luego la existencia de estas inhomogeneidades además del bajo campo de pulsos aplicado constituyen factores a considerar en la orientación no óptima de los polvos.

El TMA es una valiosa técnica de control en el proceso de obtención de los sinterizados a base de estas aleaciones. La Fig. 6a muestra los termomagnetogramas de la aleación fundida y el sinterizado obtenido a partir de esta en un proceso óptimo. Sin embargo, cuando no se controla adecuadamente

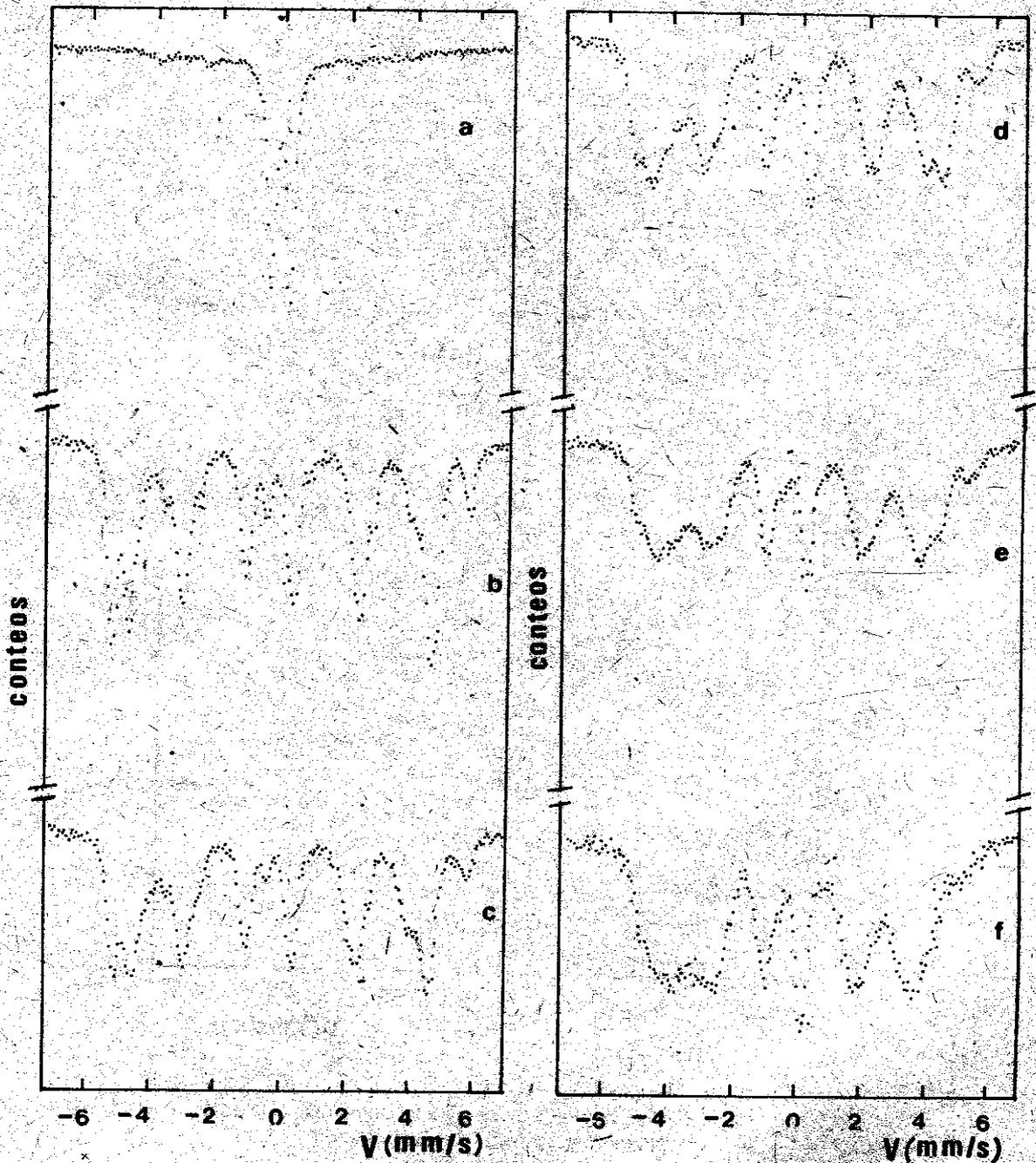


Figura 3. Espectros Mössbauer para a) NdFe_4B_7 , y la serie $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_7\text{B}_8$; b) $x = 0.0$; c) $x = 0.02$; d) $x = 0.04$; e) $x = 0.06$ y f) $x = 0.08$

la oxidación durante el proceso, el termomagnetograma arroja la presencia de Fe como fase mayoritaria ($T_c = 770^\circ\text{C}$, Fig.6b).

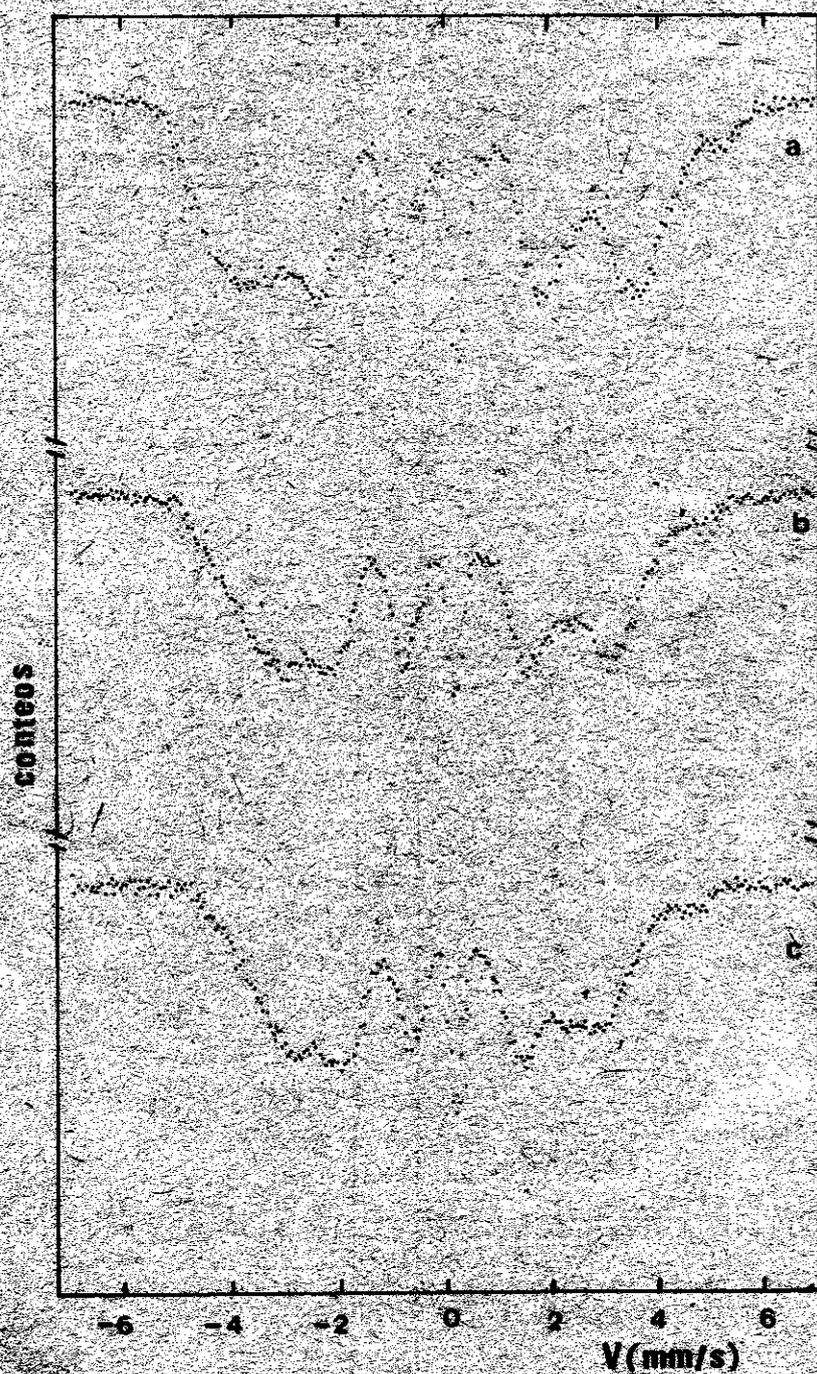


Figura 4. Espectros Mössbauer para muestras homogeneizadas de la serie $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_6$:
a) $x = 0.10$; b) $x = 0.12$;
c) $x = 0.15$.

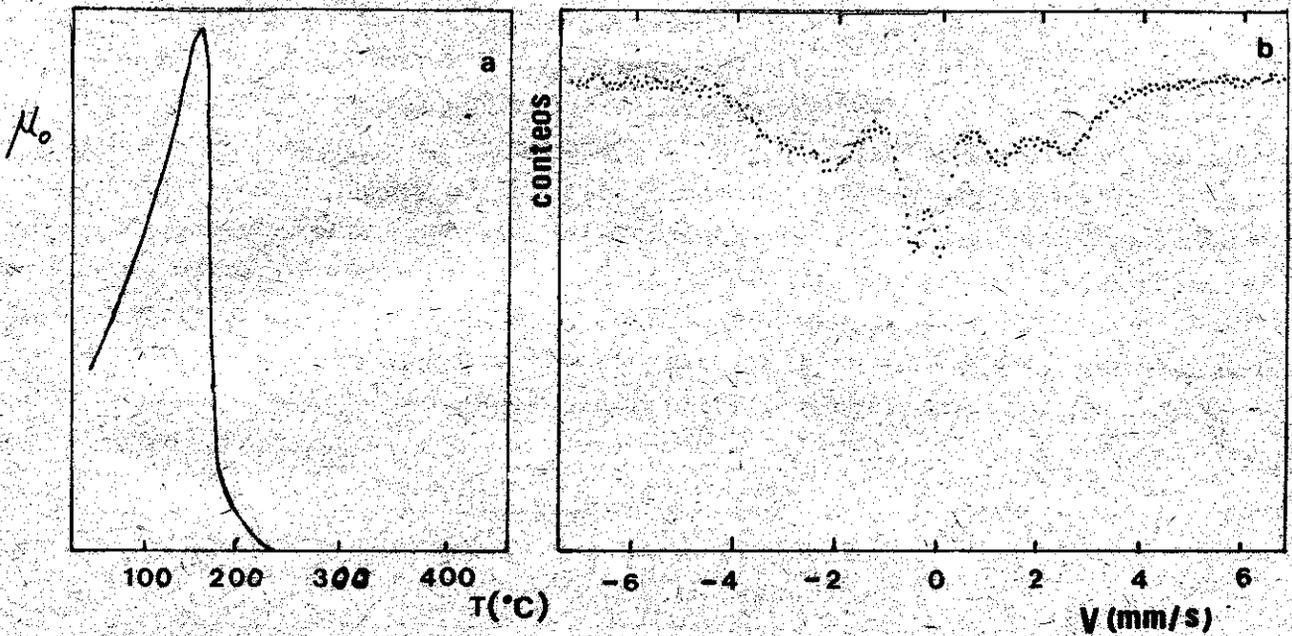
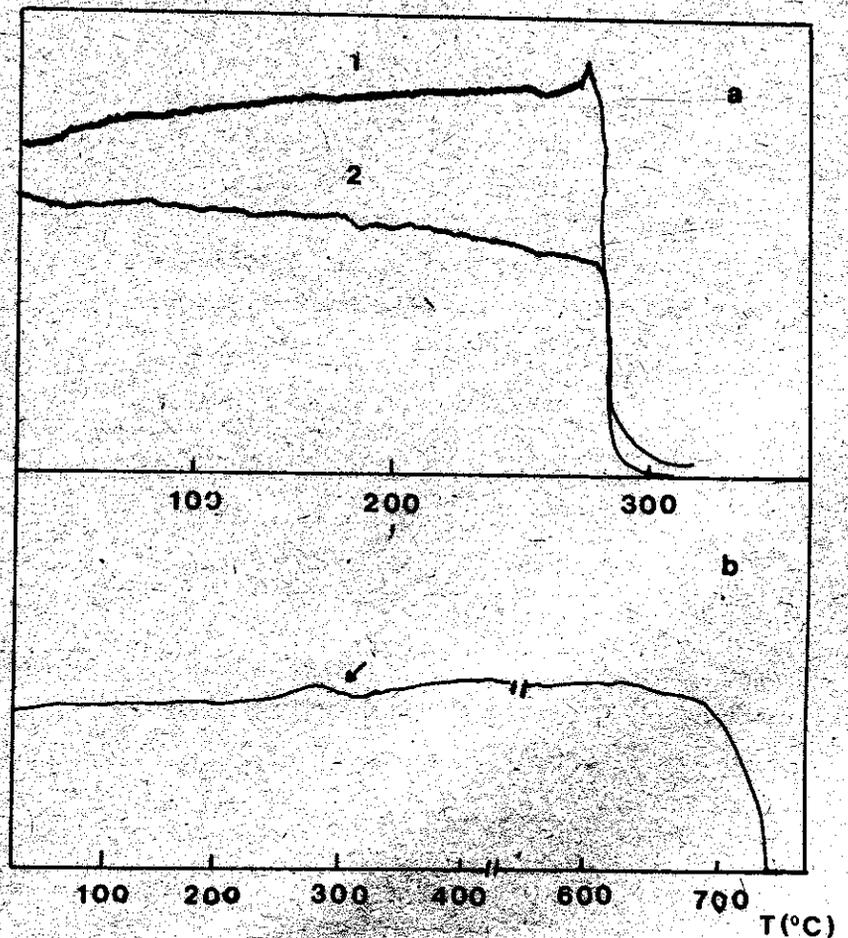


Figura 5. a) Termomagnetograma y b) Espectro Mössbauer para muestras homogeneizadas con $X' = 0.20$.

Figura 6. Termomagnetograma para la composición $X = 0.04$;

- a1) *as-cast*,
- a2) sinterizado;
- b) sinterizado con un alto grado de oxidación



En la Tabla I aparecen los valores de H_A y σ_s para $0,0 < x < 0,08$; como se observa, ambas magnitudes disminuyen con la incorporación de Al en el sistema, lo que coincide con lo reportado por otros autores [10,11], sin embargo, iH_c aumenta notablemente. La formación de pequeños precipitados dentro de la matriz que formen sitios de anclaje para las paredes de dominio como ocurre en los imanes permanentes sinterizados de (Nd,Dy)-Fe-B con adición de Niobio, puede ser el origen de este incremento. La segregación de M1 es una evidencia experimental de que la adición de Al introduce cambios en la microestructura. Para una aseveración precisa sobre este aspecto se requiere de una detallada investigación microestructural mediante microscopía electrónica y microanálisis de RX.

TABLA I. Campo de Anisotropía, momento magnético por unidad de masa y fuerza coercitiva en función de la composición ($0,0 \leq x \leq 0,08$).

	X=0.0	X=0.04	X=0.08
H_A (T)	86.4	81.8	76.5
σ_s (A-m ² /kg)	148	141	137
iH_c (kA/m)	374	916	1075

Las propiedades magnéticas de tres sinterizados con $X = 0,04$ compactados diferentes presiones aparecen reportados en la tabla II.

TABLA II. Propiedades magnéticas de sinterizados con $X = 0,04$ en función de la presión aplicada.

Presión (ton/cm ²)	Br (T)	iH_c (kA/m)	(BH) _{máx.} (kJ/m ³)	σ_r/σ_s
2.6	1.014	808	180	0.92
3.2	0.94	796	144	0.91
3.7	0.86	796	120	0.87

Tanto B_r , $(BH)_{\max}$, como el cociente σ_r/σ_s disminuyen con el aumento de la presión, esto puede estar provocado por una presión excesiva que de lugar a la desorientación de las partículas. Como se ve la fuerza coercitiva es muy elevada y permanece prácticamente constante; no obstante, sus valores están ligeramente por debajo de lo reportado en /6/. Para presiones de $2,6 \text{ ton/cm}^2$ el cociente σ_r/σ_s es de 0,92; esto puede ser resultado de una orientación insuficiente de las partículas del polvo debido principalmente a que el campo de pulsos utilizado es un orden inferior al necesario /12/. Si se tuviera un sinterizado con una orientación perfecta ($\sigma_r/\sigma_s = 1$) tendríamos un $B_r = 1.05 \text{ T}$, lo que implicaría un $(BH)_{\max}$ límite dado por la relación $B_r^2/4$ de 202 kJ/m^3 ; lo que está en buena concordancia con lo reportado por otros autores para esta composición /6/.

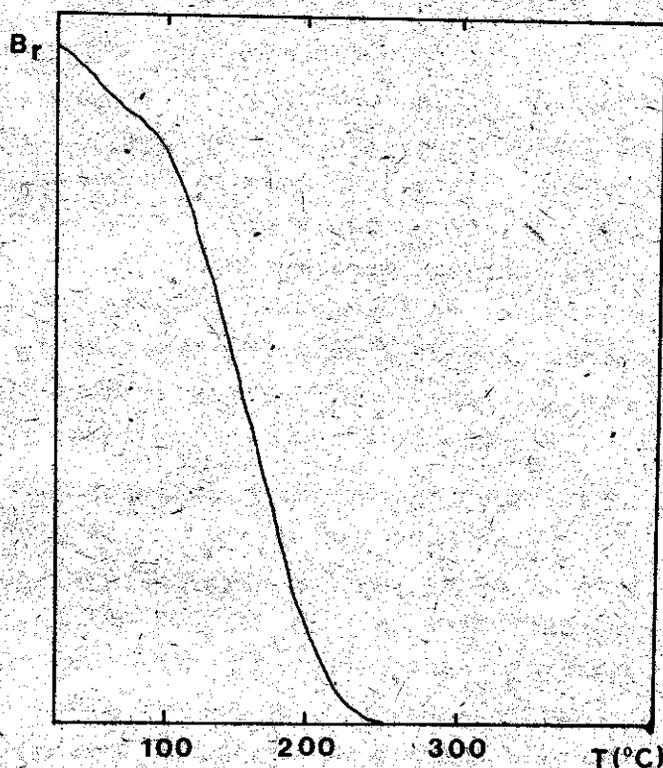


Figura 7. Inducción Remanente en unidades arbitrarias en función de la temperatura para $X = 0.04$.

El valor del coeficiente de variación de la remanencia con la temperatura para nuestros materiales fue $0,17 \text{ \%}/^\circ\text{C}$. Resulta interesante observar, cómo la remanencia se hace cero antes de que se alcance la temperatura de Curie (Fig. 7). Un comportamiento similar es observado en estos materiales para la dependencia de H_c con la temperatura /13/.

4. CONCLUSIONES

Los principales resultados obtenidos en el presente trabajo son los siguientes:

1- Se desarrolló un procedimiento a escala de laboratorio para la obtención de imanes permanentes sinterizados sobre la base de Nd-Fe-Al-B con buenos resultados. Sobre la base del mismo se obtuvieron imanes que presentan las siguientes propiedades; $iH_c = 808$ KA/m, $bH_c = 637$ KA/m, $Br = 1.014$ T, $(BH)_{max} = 180$ KJ/m³, $\rho = 7400$ Kg/m³, $\frac{1}{Br} \frac{\Delta B}{\Delta T} = 0.17$ %/°C. Para la optimización del Br se requiere mejorar la orientación de los polvos con campos de pulsos del orden de los 10 T y una trituration gruesa más homogénea. Un incremento de la iH_c se debe lograr con una adecuada microestructura.

2- Se estudió el efecto de la sustitución del Al en la composición de fases magnéticas y la temperatura de Curie en aleaciones de $Nd_{16}(Fe_{1-x}Al_x)_{76}B_8$ para $0,0 \leq x \leq 0,20$. En el rango de sustitución estudiado el análisis termomagnético revela la presencia en muestras *as-cast* de una segunda fase de $T_c = 170$ °C para $0.10 \leq x \leq 0.15$; esta no había sido reportada con anterioridad. La T_c de la fase tetragonal decrece linealmente con el incremento de x en muestras *as-cast*. Un tratamiento de homogenización durante 15 días a 900 °C produjo la absorción de esta segunda fase y un cambio de pendiente en la curva T_c vs. x en dicho rango. Para $x = 0.20$ M1 es la única fase magnética presente.

3- Se reportan los espectros Mössbauer a temperatura ambiente para aleaciones $Nd_{16}(Fe_{1-x}Al_x)_{76}B_8$. Estos muestran una reducción sistemática de las intensidades de las líneas de todas las subredes así como un fuerte solapamiento entre ellas que se incrementa con la adición del Al. Los campos magnéticos hiperfinos muestran también una reducción sistemática. No se detecta la presencia de fases paramagnéticas que contengan Al y Fe. En todos los casos se encontró el doblete correspondiente al compuesto intermetálico paramagnético $NdFe_4B_4$. El análisis cualitativo de los cambios que experimentan los espectros con la composición sugieren una sustitución no selectiva de los átomos del Al en los distintos sitios cristalográficos que ocupa el Fe en la estructura cristalina del compuesto tetragonal 2:14:1.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Sagawa, M., S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura
J. Appl. Phys. 55, 2083, (1984).
2. Fidler, J.
IEEE Trans. Mag. MAG-21 No. 5, 1955, (1985).
3. Fidler, J., P. Skalicky, F. Rothwarf
Mikrochimica Acta (Wien) Suppl. 11, 371 (1985).

4. Sagawa, M., S. Fujimura, H. Yamamoto, K. Hiraga
IEEE Trans. Magn. MAG-20, 1584 (1984).
5. Zhang, M., D. Ma, X. Jiang, S. Liu,
Proc. Eighth Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications,
Edited by K. J. Strnart, Dayton Ohio, 546, (1985).
6. Maocai, Z., M. Denqing, J. Xiuling, L. Shiqiang
Proc. Eighth Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications,
Edited by K. J. Strnart, Dayton Ohio, 541, (1985).
7. Mizoguchi, T., I. Sakai, K. Inomata
Appl. Phys. Lett., 48, 1309, (1987).
8. Asti, G., S. Rinaldi
J. Appl. Phys., 45, 3600, (1974).
9. Arai, S., T. Shibata
IEEE Trans. Magn. MAG-21, 1952, (1985).
10. Burzo, E., A. T. Pedziwiat, W. E. Wallace
Solid State Commun., 61, 57, (1987).
11. Abache, C., H. Oesterreicher
J. Appl. Phys. 60, 1114, (1986).
12. Buschow, K. H. J.
Material Science Reports, Vol.1, (1986).
13. Hiroswawa, S., K. Tokuhara, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura and
M. Sagawa
J. Magn. Mater. 61, 363, (1986).

NOTA: Presentado en el X SLAFES (Diciembre de 1987).