

AVALIAÇÃO DOS CONSTITUINTES MICROESTRUTURAIS PRESENTES EM ÍMÃS DE $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA¹

Sérgio Antonio Romero²
Fernando José Gomes Landgraf³
Marcos Flávio de Campos⁴

Resumo

Ímãs permanentes do tipo $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$ são importantes porque apresentam elevada coercividade em altas temperaturas. Foram investigados dois ímãs comerciais, um da Vacumschmelze e outro da Electron Energy, bem como uma liga comercial usada na fabricação destes ímãs, utilizando-se microscopia eletrônica de varredura e microdureza. A liga comercial tem composição nominal de $\text{Sm}_{0,104}\text{Co}_{0,60}\text{Fe}_{0,195}\text{Cu}_{0,072}\text{Zr}_{0,027}$. Esta composição é muito próxima da composição da fase 2:17, ela corresponde à composição $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{8,6}$. Um tratamento térmico foi aplicado nesta liga para desenvolver as propriedades magnéticas. As amostras foram caracterizadas em um MAV acoplado a uma bobina supercondutora de até 9T. A análise microestrutural foi feita com MEV e EDS. A composição nominal da liga 2:17 não é compatível com a quantidade de samário das duas fases encontradas, ou então há um desvio nos dados de EDS. Os dois ímãs comerciais apresentaram uma microestrutura com constituinte monofásico e tem uma quantidade de cobre menor que a liga comercial. Uma primeira interpretação seria que os ímãs 2:17 teriam 10,5at% de Sm, porém alguns autores mencionam uma proporção 1:8, o que levaria a 11,1at% de Sm, um excesso de Sm devido a perdas por oxidação. A microestrutura da liga comercial apresentou dois microconstituintes que podem ser devidos à alta quantidade de cobre.

Palavras-chave: Ímãs permanentes de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$; Microestrutura.

TWO MAIN MICROSTRUCTURAL CONSTITUENTS IN $\text{SM}(\text{COFECUZR})_z$ MAGNETS

Abstract

Permanent magnets based on $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$ are remarkable because even at high temperature they provide high intrinsic coercivity. Two commercial magnets, one from Vacumschmelze and other from Electron Energy, were investigated, as well as a commercial as-cast alloy to be used in the fabrication of 2:17 type magnets. The commercial alloy has a nominal composition of $\text{Sm}_{0,104}\text{Co}_{0,60}\text{Fe}_{0,195}\text{Cu}_{0,072}\text{Zr}_{0,027}$, whose Sm content is very close of the 2:17 phase. A heat treatment was applied to the as-cast alloy to develop the magnetic properties. Magnetic measurements were performed in a 9T superconducting coil. Microstructural analysis was carried out with a Philips XL30SEM with EDAX. The nominal composition of the 2:17 alloy is not compatible with the samarium content of the two phases found or there is a bias towards higher Sm content in the EDS results. The two commercial magnets, with a single matrix constituent in the microstructure, have lower copper content than the two cast samples. If the magnets were truly 2:17, their Sm content would be 10,5at%. It is known that, Sm in excess is needed to complete Sm loss. Evidence suggests that increasing copper content may induce the formation of a phase with a 1:7 ratio of samarium to transition metals content.

Key words: 2:17 type magnets; Microstructure.

1 Contribuição técnica ao 64° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

2 Mestre em Ciências Instituto de Física da USP

3 Dr. em Engenharia Metalúrgica Escola Politécnica da USP

4 Dr. em Engenharia Metalúrgica Universidade Federal Fluminense EEIMVR - Volta Redonda

1 INTRODUÇÃO

Uma pesquisa recente⁽¹⁾ mostra que a microestrutura de um ímã do tipo 2:17, fundido em forno a arco voltáico e tratado termicamente para atingir alta coercividade, apresenta dois microconstituintes principais como apresentado na Tabela 1. Naquele artigo, a fase escura foi interpretada como sendo 2:17 e a mais clara como sendo a fase 1:7. Nós preferimos chamá-las de microconstituintes, uma vez que é bem conhecido que a microestrutura do ímã $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$ é composta de fases nanométricas incluindo a fase no interior das células, a fase de contorno celular e a fase lamelar. Elas são provavelmente fases de altas temperaturas que se decompõem durante tratamento térmico.

Tabela 1. Composição das fases escura e clara encontradas na liga $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Fe}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Zr}_{0,02})_8$ depois de tratamento térmico completo

	escura	clara
Zr	1.3	1.3
Sm	11.8	12.6
Fe	19.4	18.1
Co	59.9	58.8
Cu	7.6	9.2

Este artigo investiga outros tipos de amostras, ímãs comerciais e uma liga comercial para definir as condições de ocorrência daqueles microconstituintes.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Dois ímãs comerciais, um da Vacumschmelze e outro da Electron Energy, foram investigados, bem como uma liga comercial fundida usada na fabricação de ímãs do tipo 2:17. Essas amostras foram, comparadas com as amostras fundidas em forno a arco voltáico. A liga comercial tem composição nominal de $\text{Sm}_{0,104}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,195}\text{Cu}_{0,072}\text{Zr}_{0,027}$ cuja quantidade de Sm é muito próxima da composição da fase 2:17. Ela corresponde a $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{8,6}$, enquanto as amostras fundidas em forno a arco tinham composição de $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_8$.

Um tratamento térmico foi aplicado à liga comercial fundida (bruta de fusão) para desenvolver as propriedades magnéticas; não temos informações sobre os tratamentos térmicos dos ímãs comerciais. A liga comercial foi submetida aos seguintes passos: i) Tratamento de solubilização a 1.175°C por 4h, ii) resfriamento rápido em água, iii) reaquecimento até 820°C por 7h, iv) resfriamento lento (1C^o/min) até 400°C, e v) resfriamento até a temperatura ambiente.

Análises de propriedades mecânicas foram realizadas em um microdurômetro com carga de 50g na liga comercial tratada.

As amostras foram cortadas nas dimensões de 1x1x5mm para caracterização magnética em um magnetômetro de amostra vibrante acoplado a uma bobina supercondutora que atinge campos de até 9T.

A análise microestrutural foi feita em um microscópio eletrônico de varredura marca Philips XL30 com filamento de tungstênio equipado com EDS.

3 RESULTADOS

A microestrutura da liga comercial tratada termicamente, como pode ser visto na Figura 1, mostrou dois microconstituintes principais que são muito similares àqueles encontrados nos feijões fundidos em forno a arco. As amostras examinadas apresentavam alta coercividade ($H_c=32\text{kOe}$). A composição das fases são apresentadas na Tabela 2.

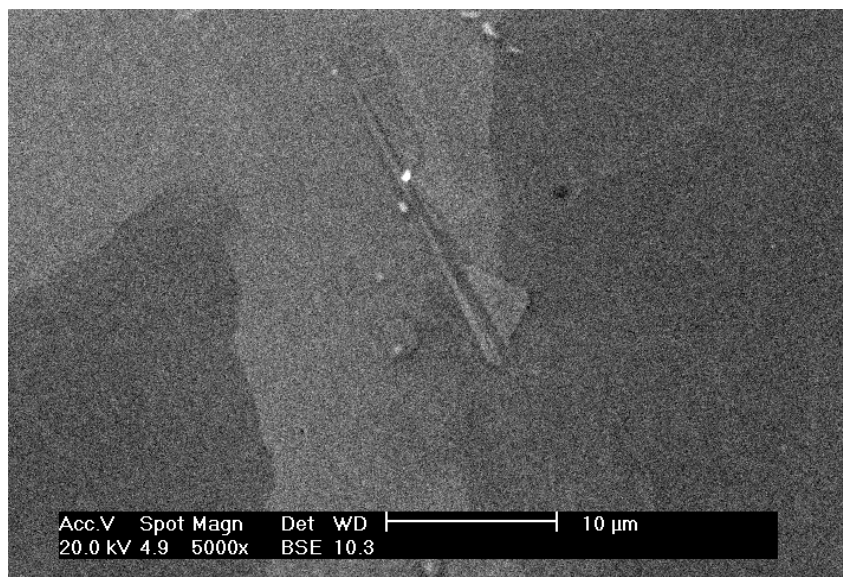


Figura 1. Microestrutura da liga comercial tratada termicamente.

Tabela 2 - Composição química média dos constituintes claro e escuro da liga comercial tratada, em átomos %

	escuro	claro
Zr	2.0	2.2
Sm	11.7	12.5
Fe	21.5	19.9
Co	58.6	58.1
Cu	6.2	7.4

A microestrutura pode ser observada também com luz polarizada, como mostra a Figura 2. O contraste de tons claros e escuros, ali observados, não corresponde ao contraste de tons observado por elétrons retroespalhados.

Análises de microdureza Vickers, com carga de 50 g, também foram realizadas na liga comercial com o objetivo de tentar estabelecer uma correlação entre os dois microconstituintes, claro e escuro, observados na análise química e suas respectivas durezas. Os números obtidos porém, apresentaram uma dispersão de aproximadamente 10% e são inconclusivos. A dureza média desta liga foi de $HV=740$. Estes valores de microdureza estão em boa concordância com dados observados na literatura.⁽²⁾ Na Figura 2 podemos notar os respectivos contrastes e as endentações em dez regiões distintas.

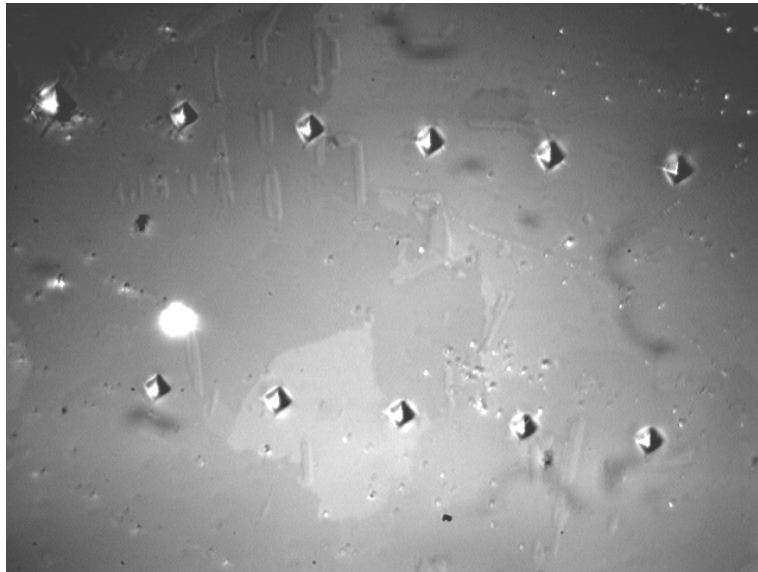


Figura 2. Micrografia obtida microscópio óptico com aumento de 500X com luz polarizada.

A investigação dos ímãs comerciais sinterizados da Electron Energy e VAC produziu diferentes resultados. Somente uma matriz constituinte foi encontrada. As Figuras 2 e 3 mostram suas microestruturas, enquanto a Tabela 3 mostra a composição constituinte média da matriz unitária e o desvio padrão de mais de dez análises.

Tabela 3. Composição química média (at%) e o desvio padrão em cada amostra

	E.Energy		VAC	
	média	σ	média	σ
Zr	1.9	0.1	1.4	0.2
Sm	12.2	0.3	12.1	0.2
Fe	20.1	0.6	19.2	0.3
Co	60.1	0.5	62.4	0.4
Cu	5.6	0.6	4.8	0.2

Não foi possível identificar duas fases diferentes por contraste de elétrons retroespalhados, no caso do ímã da VAC e somente um contraste muito fraco foi observado no caso do ímã da Electron Energy. A análise química não mostra uma variação significativa entre as áreas, como mostrado pelo desvio padrão apresentado na Tabela 2. A principal diferença entre aquelas duas amostras e aquelas brutas de fusão que apresentaram duas fases era a quantidade de cobre, sendo uma concentração menor no caso dos ímãs comerciais.

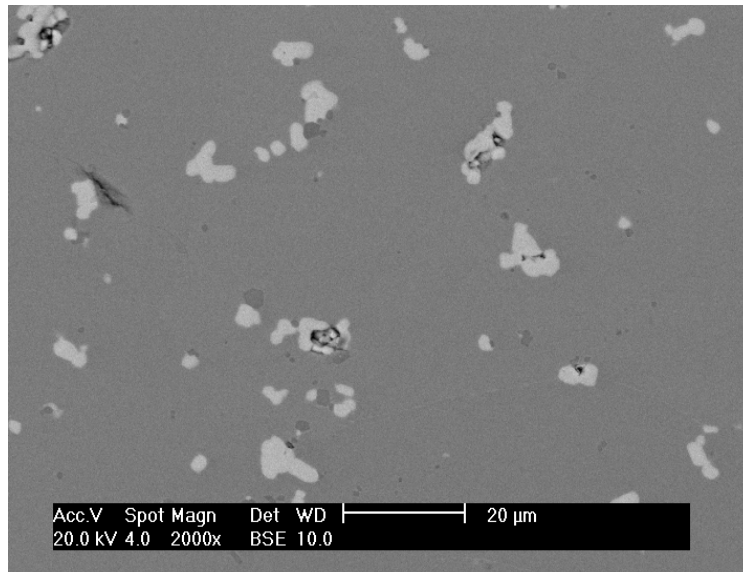


Figura 2. Microestrutura de um ímã 2:17 produzido pela VAC. Partículas brancas são óxidos.

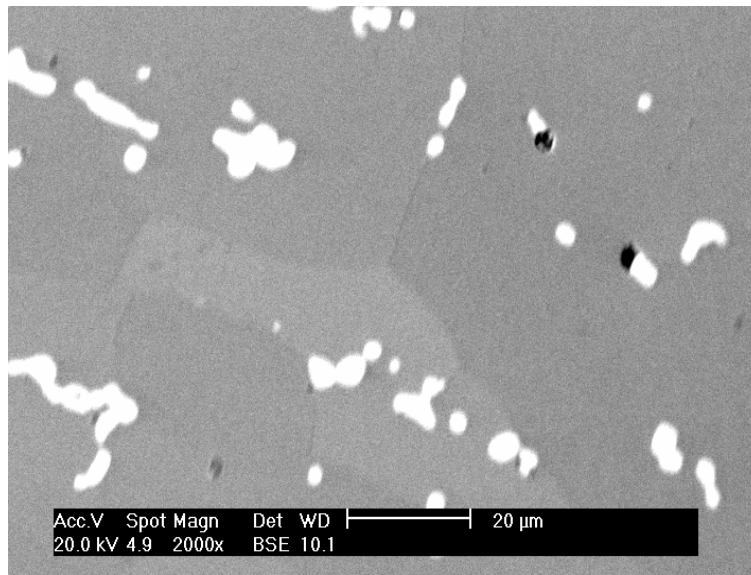


Figura 3. Microestrutura de um ímã 2:17 produzido pela Electron Energy.

Considerando que os dois constituintes microestruturais são resultado de um equilíbrio a 1.175°C , assumindo que o tratamento térmico a baixas temperaturas somente afeta a microestrutura em escala nanométrica, e supondo que a solubilidade do Sm nas fases é fortemente dependente da temperatura, um tratamento térmico diferente foi aplicado para a liga comercial: Esta liga foi então tratada a 1.175°C por 4h, seguida de resfriamento $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1.100°C , onde permaneceu por 4h e em seguida resfriada rapidamente. Assumimos que 4h de intervalo a 1.100°C , seria suficiente para produzir a difusão necessária para uma eventual mudança de composição. Foi observado que a composição não se altera na faixa de temperatura de 1.175°C até 1.100°C , como pode ser visto quando comparamos a tabela 4 com a Tabela 2. A Figura 4 mostra o contraste de composição das fases.

Tabela 4. Composição química média dos constituintes escuro e claro da liga comercial tratada a 1100°C, em átomos %

	escura	clara
Zr	1.9	2.2
Sm	11.9	12.5
Fe	21.3	20.0
Co	58.2	57.8
Cu	6,7	7,5

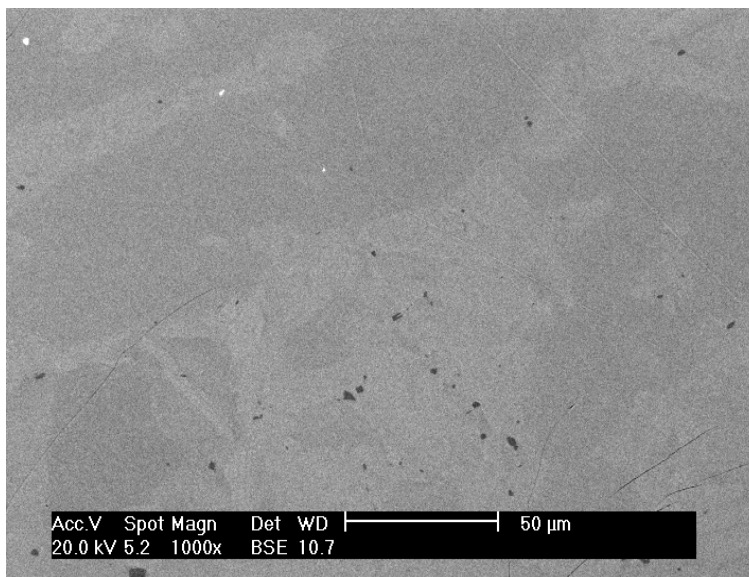


Figura 4. Microestrutura da liga comercial tratada termicamente a 1.100°C.

4 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A composição nominal da liga 2:17 não é compatível com a quantidade de samário presente nas duas fases encontradas. Então, mesmo a quantidade de Sm presente na composição nominal não está correta, ou então há um desvio a maior na quantidade de Sm nos resultados de EDS. Convém notar que resultados semelhantes já foram observados: estudos anteriores em ímãs de SmCo₅ mostraram tendência da análise EDS superestimar o teor de Sm.

Os dois ímãs comerciais investigados, com uma única matriz constituinte na microestrutura, tem uma menor quantidade de cobre presente do que as outras duas amostras fundidas.

Uma primeira interpretação dos resultados poderia ser em termos da quantidade de samário: se os ímãs fossem totalmente 2:17, sua quantidade de Sm seria 10,5 at%. Vários autores mencionam a proporção 1:8,^(3,4) que leva a 11,1% Sm, mas é conhecido que, para produzir tais ímãs, um excesso de samário é necessário para suprir as perdas de samário durante a fusão, moagem e tratamento térmico. Então ele deve ter mesmo mais do que 11,1 at%Sm.

O diagrama de fase binário Sm-Co indica que,⁽⁵⁾ a 1.175°C, a fase 2:17 dissolve algum samário, mas um excesso de samário leva a uma região de duas fases 1:5+2:17. O sistema de fase quinário foi investigado por Lefevre e

colaboradores,⁽⁶⁾ indicando que a fase 2:17 romboédrica pode existir em equilíbrio com um “campo monofásico 1:5-1:7-2:17H”.

Não está claro porque os ímãs comerciais mostram um espalhamento maior da quantidade de samário presente nos resultados de EDS. Pode estar relacionado ao uso industrial de misturas de dois pós com diferentes concentrações de samário. Investigações futuras são necessárias.

A maior quantidade de cobre das duas amostras que mostram a presença de dois microconstituintes sugere que o cobre pode ser a causa daquele comportamento: O diagrama de fase ternário Sm-Co-Cu⁽⁷⁾ indica que a adição de cobre desestabiliza a fase 2:17. Por que o Cu estabiliza 1:7 e o Fe estabiliza o 2:17. No diagrama binário Sm-Cu não existe a fase 2:17 (apenas 1:5). No diagrama Sm-Fe não existe a fase 1:5 (apenas (2:17)). O 1:7 é cristalograficamente muito similar ao 1:5; trata-se de 1:5 com grande número de Sm substituídos por halteres (“dumbbells”) de cobalto ou outros MT (metais de transição). O Fe tem clara preferência por sítios “dumbbell”; enquanto que o cobre não. O Cobre é ligeiramente maior do que o cobalto. A relação de raios atômicos é: raio Cu > raio Co > raio Fe. Então, isso resulta em o 1:7 apresentar maior quantidade de cobre e, o 2:17, maior quantidade de Fe.

Deve ser notado que altas coercividades foram obtidas na microestrutura com dois constituintes, indicando que ambas as fases 2:17 romboédrica e 1:7 desenvolveram estruturas magnéticas duras depois do tratamento térmico.

Agradecimento

Os autores agradecem a Electron Energy, e P.P.Paula, pelos ímãs fornecidos. FGJL agradece o suporte do CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 M. F. de Campos; A. C. Neiva; S. A. Romero; H. R. Rechenberg; F. P. Missell. *Journal of Alloys and Compounds* 403(2005) p. 329-334
- 2 F.Gencer; I.R.Harris. *Journal of Materials Science Letters* 10 (1991) p.188- 189
- 3 Y. Zhang; G. Zeng; G.C. Hadjipanayis. *JAP*, 97 (1997) 10H p.107.
- 4 W. L. Liu, Y. L. Liang, D. W. Scott, B. M. Ma, and C. O. Bounds . *J. Appl. Phys.* 79 (1996) p. 335
- 5 M.F. de Campos and F.J.G. Landgraf, *J. Phase Equil.* 21 (2000) p. 443.
- 6 6) A. Lefevre, L.Cataldo, MT Cohen-Adad, et al. *Journal of Alloys and Compounds* , 275 (1998) p. 556.
- 7 A.J. Perry *J. Less-Common Metals* 51 (1977) p. 153.