



MAGNETOSTRICÇÃO DE LIGAS DE CO-GA¹

Daniel R. L. Boccia²

Cristina Bormio-Nunes³

Claudio T. Santos⁴

Resumo

No presente trabalho propõe-se o estudo da magnetostricção em ligas Co-Ga, já que em ligas Fe-Ga a magnetostricção aumenta cerca de 20 vezes com a adição de 19 % de Ga ao Fe puro. Também seria desejável que o material apresentasse comportamento ferromagnético macio, para aplicações em sensores e atuadores. Para ligas concentração de Ga inferiores a 12%-19%, dependendo da temperatura, há a presença das fases A1 (alta temperatura) e A3 (temperatura ambiente) como no Co puro, mas não há dados que reportem comportamento ferromagnético nestas fases. Já a fase com estrutura B2 é ferromagnética e tem temperatura de Curie que aumenta com a concentração de Co. A liga com 60% de Co tem $T_C = -45\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que para valores superiores a 60 % de Co é possível obter um valor extrapolado de $\sim 540\text{ }^\circ\text{C}$ para 66% de Co. Em temperatura ambiente, na faixa de concentração de Ga $< 18\%$ somente as fases A1 + A3 existem. Para %Ga $> 34\%$ ($< 57\%$) há somente a fase B2 e para a faixa entre $13\% < \text{Ga} < 34\%$ há a coexistência de duas fases. Estudamos as ligas $\text{Co}_{100-x}\text{Ga}_x$ com $x = 14, 24$ e 33% (% atômica), no estado bruto de fusão. A amostra da liga com $x = 33$ monofásica (B2), apresenta o comportamento de um material magnético macio e também o maior valor de magnetostricção de saturação, $-23,5\text{ ppm}$, em temperatura ambiente.

Palavras-chave: Ligas de Co-Ga; Magnetostricção.

MAGNETOSTRICTION OF CO-GA ALLOYS

Abstract

This work proposes the study of magnetostriction in Co-Ga alloys, since in Fe-Ga alloys the magnetostriction increases about 20 times by the addition of 19% of Ga to the pure Fe. For applications in sensors and actuators, the material needs to present a soft ferromagnetic behavior is desirable. In the Co-Ga system the B2 phase shows ferromagnetic behavior. For alloys with Ga concentration lower of 12%-19%, depending on the temperature the phase A1 (high temperature) and A3 (room temperature) might be present. The phase B2 has a Curie temperature that increases with the Co concentration. The alloy with 60% of Co has $T_C = -45\text{ }^\circ\text{C}$. It is possible to extrapolate T_C and for 66% of Co $T_C \sim 540\text{ }^\circ\text{C}$. In room temperature, for Ga concentrations $< 13\%$ only A1+ A3 phases exist, however for % Ga $> 34\%$ ($< 57\%$) only the phase B2 is present. In the range of $18\% < \text{Ga} < 31\%$ the two phases coexist. In the present work $\text{Co}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloys with $x = 14, 24$ e 33% (atomic %) were studied. The sample of the alloy with $x = 33$ confirm the presence of only the B2 phase, has a soft magnetic behavior and a saturation magnetostriction of -23.5 ppm .

Key words: Co-Ga alloys; Magnetostriction.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Estudante de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena - USP

³ Doutora em Ciências - Escola de Engenharia de Lorena - USP

⁴ Eng. Doutorando - Escola de Engenharia de Lorena - USP



1 INTRODUÇÃO

O cobalto é um dentre os três metais de transição (além do Fe e Ni) que apresenta comportamento ferromagnético. A magnetização de saturação do cobalto em temperatura ambiente é cerca de $162 \text{ A.m}^2/\text{kg}$, temperatura de Curie de 1.125°C e estrutura cristalina hexagonal. A magnetostricção do cobalto puro policristalino está entre -50 ppm e -60 ppm . O estudo de ligas binárias ricas em Fe com adições de elementos não magnéticos, principalmente das ligas cristalinas do sistema Fe-Ga apresentam valores altos de magnetostricção de saturação (λ_s) em campos baixos com ótimas propriedades mecânicas. A magnetostricção da liga Fe19%Ga ($\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$) na direção cristalográfica [100] é da ordem de $\lambda_{100} = 400 \text{ ppm}$ e cerca de 90 ppm para amostras policristalinas.⁽¹⁾ A título de comparação o Fe puro apresenta λ_{100} de 20 ppm .

Na Figura 1 é mostrado o diagrama de fases do sistema binário Co-Ga. Em temperatura ambiente, no intervalo de composição $0 < \% \text{Ga} < 13$ ($87 - 100\%$ de Co) há a presença de uma única fase, a fase A3 (campo I), no intervalo $34 < \% \text{Ga} < 57$ há somente a fase B2 (campo III) e no campo II no intervalo $12 < \% \text{Ga} < 34$, entre os campos I e III, há a coexistência das fases B2+A1. Já para a temperatura de 1100°C , a solubilidade do Ga no Co aumenta e estes intervalos de existência passam a ser de $0 - 18\%$ de Ga (I) para A1 pura, $18 - 31\%$ (II) de Ga para A1 + B2 e $31 - 57\%$ (III) de Ga para B2 pura.⁽²⁾

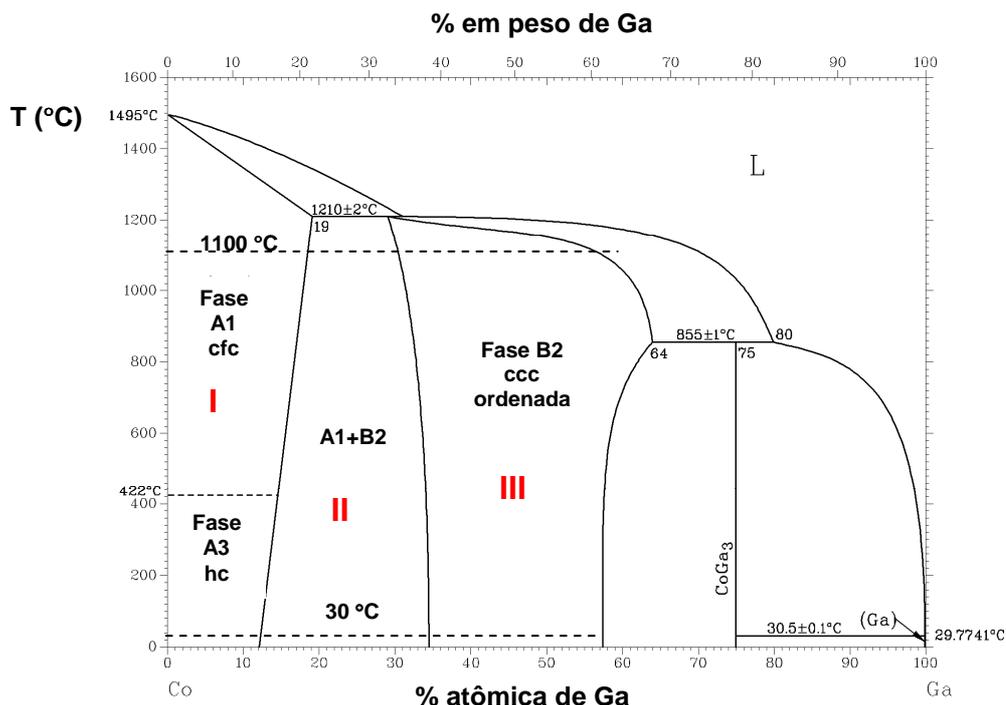


Figura 1 – Diagrama de Fases Binário Co-Ga.⁽²⁾

O primeiro estudo de propriedades magnéticas por medidas de magnetização em ligas de CoGa na fase B2 (ccc ordenada) foi realizado em 1970.⁽³⁾ A fase B2 é estável para um intervalo de composição aproximadamente entre 43 e 66% Co ($34 - 57\%$ Ga) em temperatura ambiente. O aparecimento de ferromagnetismo nesta fase é associado à substituição de átomos de cobalto na rede do gálio, produzindo



defeitos ou uma “anti-estrutura”. Ligas com concentrações de cobalto (x_{Co}) superiores a 51% foram determinadas ser ferromagnéticas. A temperatura de Curie na temperatura ambiente para concentrações de cerca de 60 % de Co é de $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, projetando-se uma temperatura de Curie de $\sim 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 66% de Co (34% de Ga).⁽²⁾ Na faixa de existência da fase B2, estudos realizados usando experimentos de espalhamento difuso de nêutrons associados à investigação de propriedades magnéticas, revelaram a presença de superparamagnetismo em amostras resfriadas rapidamente para concentrações de Co menores que quando resfriadas lentamente. De acordo com medidas de magnetização e espalhamento de nêutrons há uma concentração limite situada entre 55% e 56% de Co onde para valores inferiores a este o comportamento magnético observado é superparamagnético, enquanto que para concentrações superiores há coexistência de ferromagnetismo e superparamagnetismo.^(4,5) Investigações de resistividade com aplicação de campo magnético em amostras de Co-Ga com estrutura B2 sugerem uma mudança de comportamento para $x_{Co} \leq 55\%$, que sugere o início do comportamento ferromagnético desta fase⁽⁶⁾ de acordo com medidas magnéticas anteriormente já citadas.^(4,5)

Não foram encontrados na literatura dados de propriedades magnéticas para ligas Co-Ga com concentrações de Ga menores que 18% (em 1.100°C , fase A1) nem tampouco da fase A3. A fase A3 tem estrutura cristalina hexagonal compacta assim como o cobalto puro e a fase de mais altas temperaturas, a fase A1, tem estrutura cúbica de face centrada, também como o cobalto que sofre uma transformação alotrópica em altas temperaturas. No entanto, a interface exata entre estas duas fases não está bem determinada, pois os únicos estudos de histerese térmica realizados não foram suficientes para determiná-la.^(2,7)

Considerando-se que para o estudo da magnetostricção é necessário que o material seja ferromagnético, escolhemos estudar amostras nos campos I, II e III. No campo III a composição de Ga deve ser menor que 45% para que haja ferromagnetismo, portanto escolhemos a composição de 33% de Ga para ter um T_C maior que a temperatura ambiente. No campo II estudamos uma amostra com composição de 24 % de Ga, que deverá ter uma fração atômica igual das fases A1 e B2. Já no campo I estudaremos a amostra com 14% de Ga. Espera-se que esta fase também seja magnética assim como o Co.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A pureza dos materiais usados para a preparação das amostras, Co e Ga, é de 99,99% (mínimo). Amostras de cerca de 4 g foram obtidas por fusão em forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio sob atmosfera de argônio utilizando-se cadinho de cobre refrigerado.

A identificação das fases nas ligas de Co-Ga é feita utilizando-se difração de raios-X em amostras na forma de pó. A pulverização das amostras foi feita por limagem. As fases presentes em cada amostra foram determinadas a partir de padrões de difração simulados e usando-se o programa PCW.⁽⁸⁾

Amostras no estado bruto de fusão foram preparadas para observação em microscópios usando-se método de preparação metalográfica convencional que inclui etapas de corte das amostras, embutimento, lixamento e polimento.

As microestruturas foram analisadas por microscopia ótica e de varredura (MEV). A determinação da composição das fases nas amostras foi feita por MEV/EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva tomando-se vários pontos espaçados de



forma que a medida de cada ponto fosse feita em grãos diferentes, a fim de se avaliar a homogeneidade das amostras. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura LEO modelo 1450-VP.

Para medidas de magnetostricção, as amostras foram cortadas em pequenos cubos tendo dimensões das arestas de aproximadamente 2,5 mm e a magnetostricção foi obtida usando-se um microdilatómetro capacitivo em temperatura ambiente e campos de até 1.1 T, produzido por eletroímã da marca LakeShore.

3 RESULTADOS

Na Figura 2 são apresentados os resultados de difração de raios-x para as amostras como-fundidas de $\text{Co}_{100-x}\text{Ga}_x$ para $x = 14, 24$ e 33 % (atômico%). Na amostra com $x = 14$ observa-se a presença das fases A1 e A3. Para $x = 24$ a presença das fases A1 e B2 foram detectadas e para $x = 33$ somente a fase B2 foi encontrada. Os resultados estão de acordo com o diagrama de fases do sistema Co-Ga mostrado na Figura 1. A fase A3 poderia ter aparecido também na amostra com $x = 24$, durante o processo de solidificação, mas não foi encontrada.

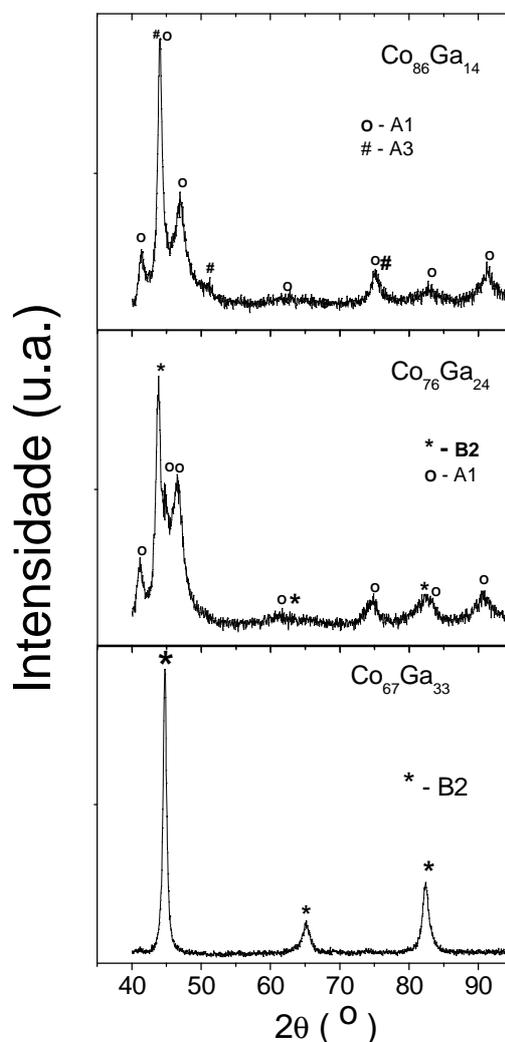


Figura 2 – Padrões de difração de raios-x obtidos para as amostras no estado bruto de fusão de $\text{Co}_{100-x}\text{Ga}_x$ para $x = 14, 24$ e 33 %.

Na Figura 3 são apresentadas as imagens da microestrutura das ligas $\text{Co}_{100-x}\text{Ga}_x$ para $x = 14\%$, 24% e 33% . No caso da amostra com $x = 14$ a microestrutura pôde ser mais bem observada por microscopia óptica (MO), enquanto que para as amostras com $x = 24$ e 33 as melhores imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo de elétrons retro-espalhados, usando-se uma tensão de 20 kV. As medidas da composição das fases confirmaram os resultados esperados com um desvio relativo da composição menor que 5%. Para a amostra com $x = 24$ espera-se que a matriz seja a fase B2.

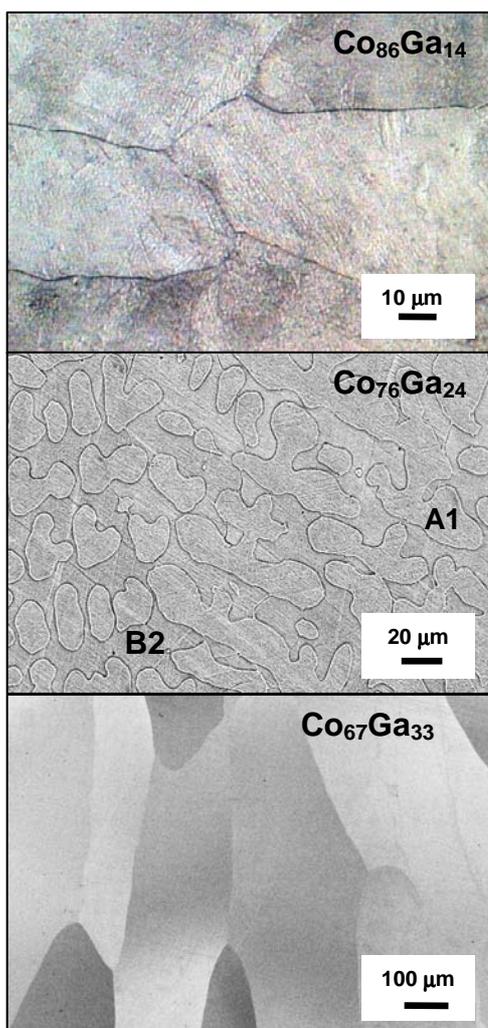


Figura 3 – Imagens obtidas por microscopia óptica para a liga $\text{Co}_{86}\text{Ga}_{14}$ e por microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons retro-espalhados, para as ligas $\text{Co}_{76}\text{Ga}_{24}$ e $\text{Co}_{67}\text{Ga}_{33}$

Os resultados obtidos para a magnetostricção das amostras das ligas Co-Ga são mostradas na Figura 4. A magnetostricção foi medida em duas configurações. Uma delas com o campo magnético aplicado na direção paralela e a outra na direção perpendicular à variação do comprimento medido da amostra (magnetostricção) que denominamos de medida longitudinal (λ_{long}) e transversal (λ_{trans}), respectivamente. A magnetostricção total (λ_{total}) da amostra, que é a propriedade intrínseca do material, foi calculada usando a relação $\lambda_{\text{total}} = \lambda_{\text{long}} - \lambda_{\text{trans}}$.

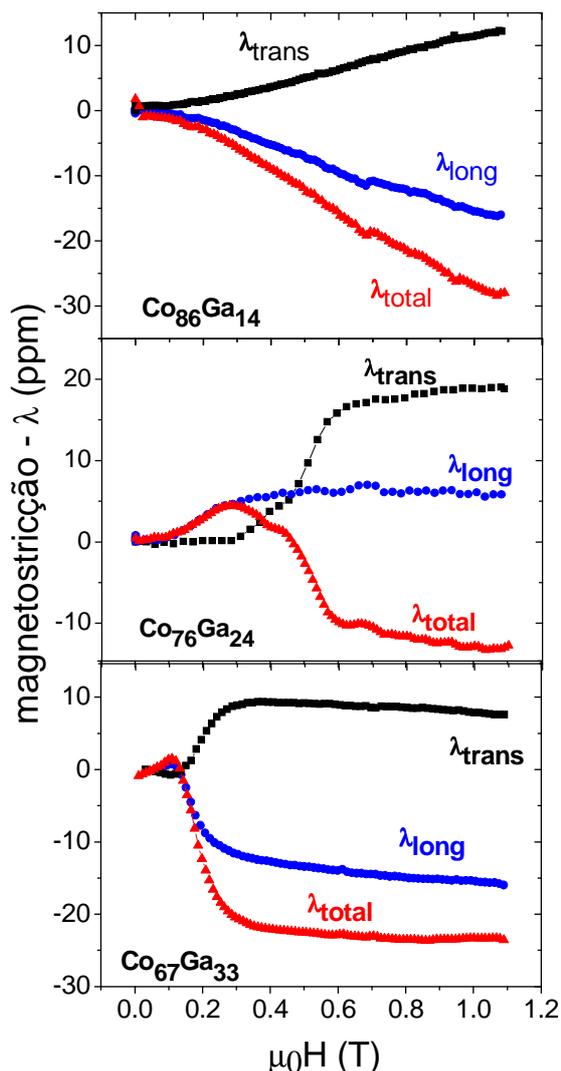


Figura 4 – Magnetostricção em temperatura ambiente das amostras das ligas $\text{Co}_{86}\text{Ga}_{14}$, $\text{Co}_{76}\text{Ga}_{24}$ e $\text{Co}_{67}\text{Ga}_{33}$.

4 DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização da microestrutura das amostras das ligas Co-Ga por difração de raios X (Figura 2) e MEV/MO (Figura 3), apresentam boa concordância entre si. Para as amostras com $x = 24$ e $x = 33$ a concordância é completa. A amostra com $x = 24$ é bifásica, estando presentes na amostra as fases A1 e B2. Já a amostra com $x = 33$ é monofásica e a fase presente é a B2. Na amostra com $x = 14$, no padrão de difração observou-se a presença das fases A1 e A3, no entanto a micrografia desta amostra apresentada na Figura 3 sugere uma estrutura monofásica.

Os resultados de magnetostricção apresentados na Figura 4 mostram que a amostra com $x = 14$ tem um comportamento magnético similar ao esperado para o Co puro, que é de um ferromagnético duro⁽⁹⁾ e apresenta magnetostricção negativa com $\lambda \sim -50$ ppm, isto é, contrai na presença de campo magnético. No entanto, a adição do Ga, que entra na rede do Co aleatoriamente, diminui a magnetostricção deste material. Para a determinação exata do comportamento ferromagnético desta fase

são necessárias medidas de magnetização em função de campo aplicado e temperatura.

O resultado interessante obtido foi que a liga com $x = 33$ apresenta o comportamento de um material ferromagnético macio, similar as ligas de Fe-Ga⁽¹⁾. No entanto, o Fe-Ga dilata na presença de campo magnético e o Co-Ga (33% Ga) contrai. A magnetostricção máxima obtida foi de -23,5 ppm.

Já a amostra com $x = 24$, que é bifásica (fases B2 + A1), apresenta um comportamento da magnetostricção que é estranho à primeira vista, mas que na verdade é a combinação do comportamento das fases A1 e B2 observadas nas amostras com $x = 14$ (A1) e $x = 33$ (B2). Isto pode ser comprovado qualitativamente

se aplicarmos a regra da mistura da seguinte forma $\lambda_{total}^{x=24} = \frac{\lambda_{total}^{x=33} + 29 \cdot \lambda_{total}^{x=14}}{30}$, a

curva calculada para a magnetostricção da amostra com $x = 24$ coincide com a curva medida. Os gráficos do valor calculado e medido da magnetostricção para $x = 24$ são mostrados na Figura 5. Isto significaria que a magnetostricção da amostra com $x = 24$, estaria tendo uma contribuição da magnetostricção da fase B2 de apenas 3,3% enquanto que a fase A1 estaria contribuindo com 96,7%.

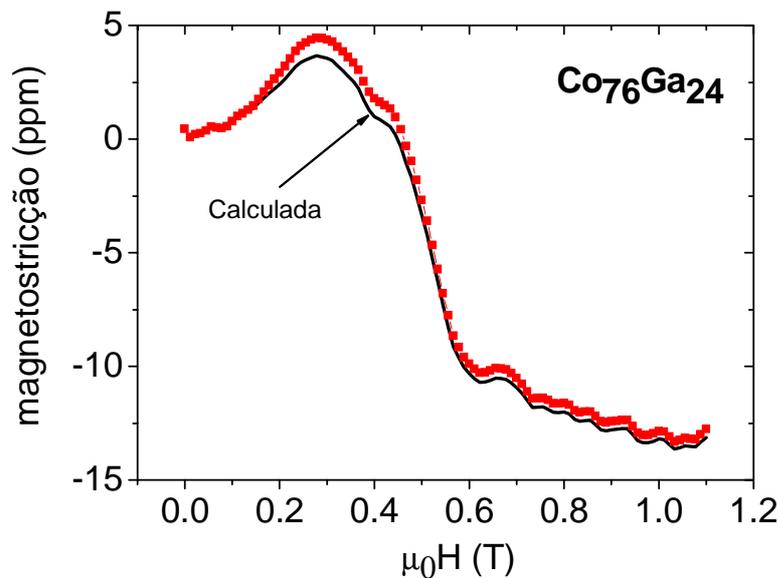


Figura 5 – Magnetostricção em temperatura ambiente da amostra da liga $Co_{76}Ga_{24}$ comparado aos

valores calculados pela fórmula $\lambda_{total}^{x=24} = \frac{\lambda_{total}^{x=33} + 29 \cdot \lambda_{total}^{x=14}}{30}$.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível acessar a magnetostricção de ligas Co-Ga. Os resultados são originais, pois não foram encontrados dados na literatura para comparação e foi determinado que a magnetostricção nas ligas estudadas é negativa, isto é as amostras contraem na presença de campo magnético para concentrações atômicas de Ga de 14%, 24% e 33%.

Foi possível concluir que para a liga $Co_{86}Ga_{14}$, onde o Ga substitui o Co na sua rede cristalina (estruturas A1 ou A3), a magnetostricção tem o mesmo comportamento, porém diminui (em módulo) em relação ao Co puro.

Os valores obtidos de magnetostricção para as ligas com 24% e 33% de Ga não são muito promissores para aplicações. O maior valor obtido foi de -23,5 ppm para a liga com 33% (fase B2), bem inferior aos 90 ppm do Fe-Ga (20% de Ga) policristalino.⁽¹⁾ Porém, esta fase B2 apresenta comportamento ferromagnético macio, diferente do Co puro.

Para um entendimento completo do problema ainda é necessário que sejam feitas medidas de magnetização das ligas. Além disto, o estudo da mudança da magnetostricção das ligas devido à aplicação de tratamentos térmicos, poderia trazer novas perspectivas de aumento da magnetostricção e serão as próximas etapas deste trabalho.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, em auxílio no. 08/07463-8; A empresa Votorantim pela doação do cobalto.

REFERÊNCIAS

- 1 BORMIO-NUNES, C., MUELLER, H., H.SASSIK., REISSNER, M., TURTELLI, R. S., GROESSINGER, R., WIESINGER, G., TIRELLI, M. A., 2005, *J. of Appl. Phys.* **97**, p.33901–33906.
- 2 MASSALSKI T.B., OKAMOTO H., Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, edited by ASM International, 1996.
- 3 BOOTH J. G., MARSHALL J. D., 1970 *Phys. Lett.* **32A** (3) 149-150.
- 4 AMAMOU A., GAUTIER F., 1974 *J. Phys. F: Metal Phys.* **4** 563-581.
- 5 CYWINSKI R., BOOTH J. G., RAINFORD B. D., 1977 *J. Phys. F: Metal Phys.* **7** 2567-2581
- 6 WHITTLE G. L., FLETCHER G. C., CLARK P. E., CYWINSKI R., 1982 *J. Phys. F: Metal Phys.* **12** 303-316.
- 7 KOSTER W. AND HORN E., 1952 *Z. Metallkund*, **43** 333-334, (em alemão)
- 8 KRAUS W., NOLZE G., 1996 *J. Appl. Cryst.*, 301-303.
- 9 ALBERTS L.; ALBERTS H. L., 1963 *Phil. Magazine*, **8** (96) 2101 2102.