



TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM ÍMÃS DE Sm(CoFeCuZr)¹

Sergio Antonio Romero²
Taeko Yonamine³
Marcos Fukuhara⁴
Marcos Flavio de Campos⁵
Fernando José Gomes Landgraf⁶
Augusto Câmara Neiva⁷

Resumo

Uma detalhada análise microestrutural por MEV EBSD e Difração de Raios-X Rietveld revela quais são as principais fases presentes nos ímãs. Um dos pontos mais importantes é elucidar as transformações de fase que maximizam as propriedades magnéticas dos ímãs após um longo tratamento térmico, que é empregado comercialmente. A fase 6:23 (estrutura Th₆Mn₂₃) foi identificada por MEV EBSD e Difração de Raios X. Fases romboédricas com estequiometria (SmZr):(CoFeCu) 2:7, 1:3 e 5:19 estão presentes na microestrutura, e nelas há uma relação típica 2Zr:1Sm. Na temperatura de solubilização (1175°C), a fase principal é 2:17Romboédrico desordenado, o qual apresenta uma versão rica em Sm e Cu, e outra versão pobre em Sm e rica em Fe.

Palavras-chave: Ímãs permanentes; SmCo; Diagramas de fase; Intermetálicos.

PHASE TRANSFORMATIONS IN Sm(CoFeCuZr) PERMANENT MAGNETS

Abstract

A detailed microstructural analysis by SEM EBSD and XRD Rietveld has revealed the main phases present in the magnets. One of the most relevant questions is the elucidation of the phase transformations that maximize the magnetic properties of the magnets, after a long heat treatment, which is commercially employed.

The 6:23 phase (Th₆Mn₂₃ structure) has been identified by SEM EBSD and XRD. Rhombohedral phases with 2:7, 1:3 and 5:19 (SmZr):(CoFeCu) stoichiometries were found in the microstructure, with a typical ratio of 2Zr:1Sm. In the solubilization temperature, the main phase is the disordered rhombohedral 2:17, which presents two versions, one Sm rich and Cu rich and another Sm poor and Fe rich.

Key words: Permanent magnets; SmCo; Phase diagrams; Intermetallics.

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

² Pesquisador, Instituto de Física da USP, São Paulo SP.

³ Doutora, Divisão de Metrologia de Materiais, Inmetro, Duque de Caxias, RJ

⁴ Pesquisador, Divisão de Metrologia de Materiais, Inmetro, Duque de Caxias, RJ

⁵ Professor, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda RJ

⁶ Professor, Escola Politécnica da USP, São Paulo SP. Diretor Técnico IPT, São Paulo SP.

⁷ Professor, Escola Politécnica da USP, São Paulo SP.



1 INTRODUÇÃO

Ímãs de SmCo do tipo 2:17 são utilizados em uma série de aplicações de alta tecnologia, por exemplo em reatores nucleares, radares e na indústria aeronáutica.⁽¹⁻⁴⁾ Portanto, o domínio do conhecimento da rota de produção desses ímãs é estratégico para o Brasil. A equipe IFUSP -EPUSP -UFF vem estudando a fundo esses ímãs desde 2004.⁽⁵⁻¹⁰⁾ O principal objetivo do presente estudo é a investigação de transformações de fase durante a produção desses materiais. Essas transformações de fase podem ter efeito sobre as propriedades magnéticas desses materiais.

Ímãs quinários da família $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$, apenas podem desenvolver alta coercividade depois de um tratamento térmico muito específico, o qual leva muitas horas. Em um tratamento térmico típico, os ímãs são homogeneizados a 1175°C por algumas horas, e sofrem têmpera (resfriamento brusco em água). Posteriormente, são tratados termicamente a 820°C e resfriados lentamente (1°C/min) até 400 °C. Depois da homogeneização a 1.175°C apresentam estrutura cristalina monofásica 1:7 ou 2:17H (não há concordância na literatura, conforme discutido em Campos, Corte-Real e Zhang⁽¹¹⁾) e após o ciclo completo apresentam 3 fases principais, a celular $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$, a fase de contorno celular $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ e a fase lamelar $(\text{ZrSm})_1\text{Co}_3$. Este estudo visa determinar, via difração de raios-X com refinamento Rietveld e também com EBSD (*Electron Back Scattered Diffraction*), as fases presentes nas ligas, nas diferentes etapas do tratamento. O principal objetivo é avaliar as principais mudanças microestruturais entre o estado dito homogeneizado ou solubilizado (1.175°C) e o de final de tratamento térmico (400°C).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera rarefeita de argônio e submetidas a tratamento térmico de solubilização a 1.175°C por 4 h e 20 h, resfriadas rapidamente em água, reaquecidas até 820°C durante 7h, resfriadas a 1°C/min até 400°C e mantidas a 400°C por zero h e 24h, essas amostras serão denominadas T400. Uma amostra foi solubilizada a 1175°C por 4h e resfriada rapidamente, sendo denominada S1175.

A difração de raios-X foi obtida utilizando radiação $\text{Co K}\alpha$ em um difratômetro Shimadzu modelo 6000 e a análise Rietveld foi feita com o software Topas Academic 4.1. A análise por EBSD⁽¹²⁾ foi feita em um sistema de difração de elétrons retroespalhados da TexSEM Laboratories (TSL) integrado a um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta-200 (filamento de tungstênio). O microscópio é equipado com detector de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) da EDAX para a obtenção simultânea de mapas de composição. Os parâmetros utilizados foram tensão de aceleração do feixe de 20 kV, spotsize 5 (numa escala de 1 a 8), foco dinâmico e inclinação da amostra de 70°. As amostras foram embutidas em baquelite condutora, passaram por lixamento até granulometria 1500 e polimento com pastas diamantadas até 1 μm . O polimento final, essencial para o EBSD, foi realizado em duas fases, a primeira com alumina 0,3 μm por 100 min e a segunda com sílica coloidal 0,06 μm por 100 min, ambas em politriz Minimet.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise EBSD

A microestrutura em escala nanométrica desses ímãs consiste basicamente de células nanométricas (~100-150 nm) de $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ romboédrico separadas por uma fase paramagnética $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ (~10 nm)^(11,13) a qual atua como isolante magnético. Os grãos da matriz são formados por inúmeras células nanométricas. Essas células nanométricas podem ser observadas apenas por Microscopia Eletrônica de Transmissão- MET.⁽¹³⁾

Entretanto, pode-se observar a microestrutura em escala micrométrica no MEV e até mesmo fazer análise EBSD. A indexação automática dos padrões de difração utiliza uma transformação matemática (*Hough transform*) para a identificação do posicionamento das - assim chamadas - linhas de Kikuchi do padrão de difração. O programa de aquisição de EBSD atribui uma estrutura provável a esse padrão. Esse processo não é perfeito, tanto que existe um parâmetro chamado IC, índice de confiança, em cada determinação.

No caso estudado, os padrões de difração correspondem a um super-reticulado, o qual contém fases cristalograficamente coerentes, 1:5 e 2:17R, principalmente, além de outras possíveis. Esse super-reticulado que contém a fases 2:17 e 1:5 foi identificado, por varredura EBSD, como sendo uma fase com estrutura Hexagonal 191. Essa estrutura é usada para descrever as fases 1:5, 1:7 e 2:17H. O 2:7H tem estrutura Hexagonal 194, enquanto que ambos 1:3R e 2:7R tem estrutura Romboédrica 166, sendo que essas estruturas são semelhantes à do 1:5, porém um pouco mais diferentes. As estruturas 2:17 e 1:5 são quase idênticas e diferenciam-se apenas por uma substituição alteres (*dumbell*, em inglês). Na Tabela I essas estruturas são comparadas.

Tabela 1. Relação de coerência entre as principais fases presentes nos ímãs

Fase	número	protótipo	Parâmetros de rede	
1:5	191	CaCu5	a	c
1:7	191	TbCu7	a	c
2:17R	166	Th2Zn17	$a\sqrt{3}$	3c
2:17H	191	Th2Ni17	$a\sqrt{3}$	2c
2:7R	166	Gd2Co7	a	9c
2:7H	194	Ce2Ni7	a	6c
1:3R	166	PuNi3	a	6c
5:19R	166	Ce5Co19	a	12c

*) Parâmetros de rede para as fases podem ser extraídos da Ref. 9

A análise EBSD foi feita supondo-se na matriz presença de uma única fase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ hexagonal, estrutura número 191 (Figura 1). A fase 1:5 também poderia ser usada para descrever a matriz.

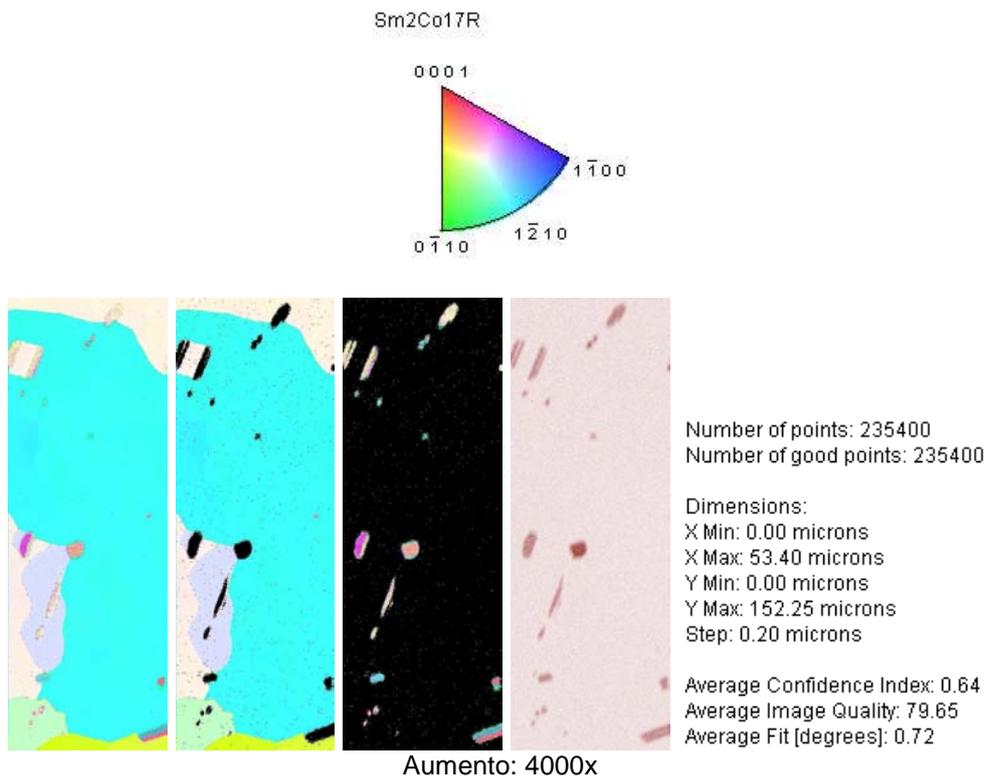


Figura 1. Amostra T400. Da esquerda para a direita: i) varredura OIM total. ii) OIM parcial Sm2Co17 H 191. iii) OIM parcial Sm2Co7R. iv) Mapa indicando regiões com maior teor de Zr. OIM = Orientation Image Map.

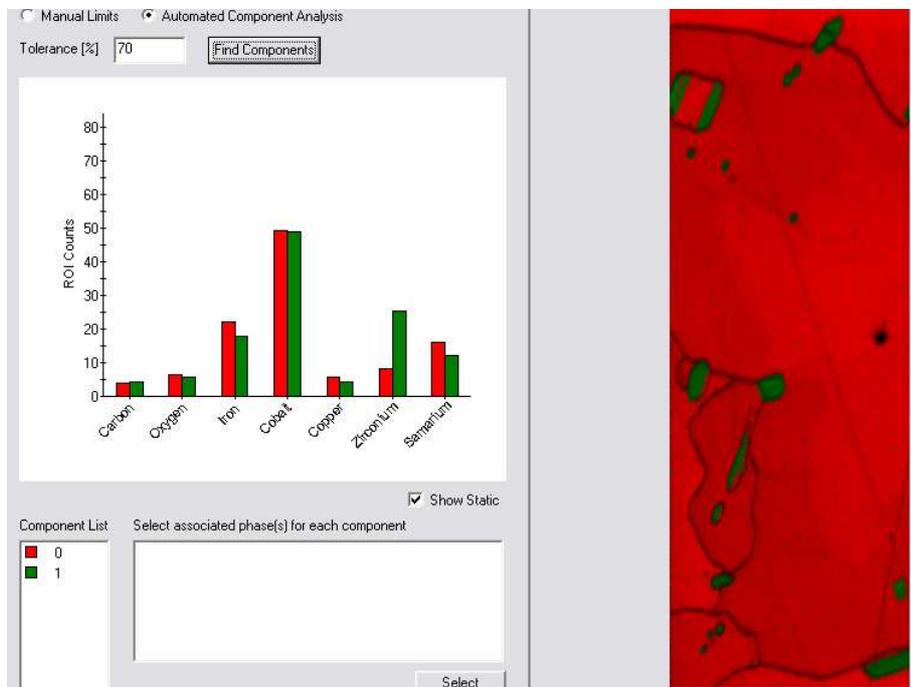
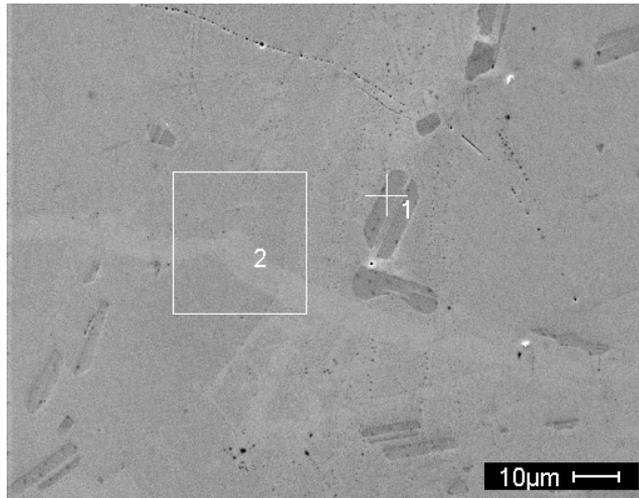
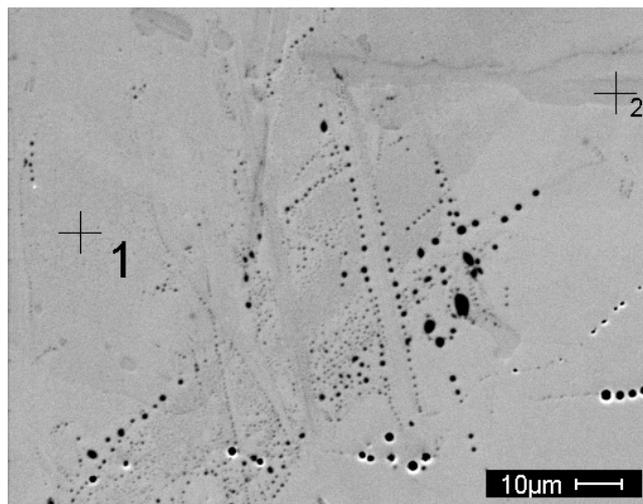


Figura 2. Amostra T400. Mapa indicando regiões com maior teor de Zr (em verde).



Ponto 1			Ponto 2		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
ZrL	19.57	15.24	ZrL	3.22	2.48
SmL	17.20	8.13	SmL	25.38	11.87
FeK	10.77	13.70	FeK	15.61	19.65
CoK	49.04	59.11	CoK	49.31	58.83
CuK	3.42	3.82	CuK	6.49	7.18

Figura 3 – Microestrutura de amostra tratada até 400°C T400. A análise do ponto 1 sugere fase 2:7.



Ponto 1			Ponto 2		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
ZrL	2.95	2.24	ZrL	18.87	14.71
SmL	23.88	11.02	SmL	17.75	8.40
FeK	16.88	20.96	FeK	10.90	13.88
CoK	50.51	59.46	CoK	48.82	58.92
CuK	5.78	6.32	CuK	3.66	4.10

Figura 4 – Microestrutura de amostra tratada até 400°C T400. A análise do ponto 2 sugere fase 2:7.

Fases extras, como 1:3R e 2:7R, aparecem em seguida a falhas de empilhamento dentro dos grãos principais (Figura 1). O EBSD não é capaz de estabelecer exatamente qual fase é, sabe-se apenas que é fase com alto teor de Zr (Figura 2), podendo ser 2:7H, 2:7R ou 1:3. A estequiometria dessas fases é do tipo $(\text{Sm,Zr})_2(\text{Co,Fe,Cu})_7$ ou $(\text{Sm,Zr})_1(\text{Co,Fe,Cu})_3$. A análise química EDS às vezes indica 2:7, o qual tem 22,2%at de Sm+Zr (Figuras 3 e 4) e outras vezes indica 1:3,

que apresenta 25% de Sm+Zr, em porcentagem atômica. Outra possibilidade é a estequiometria 5:19.

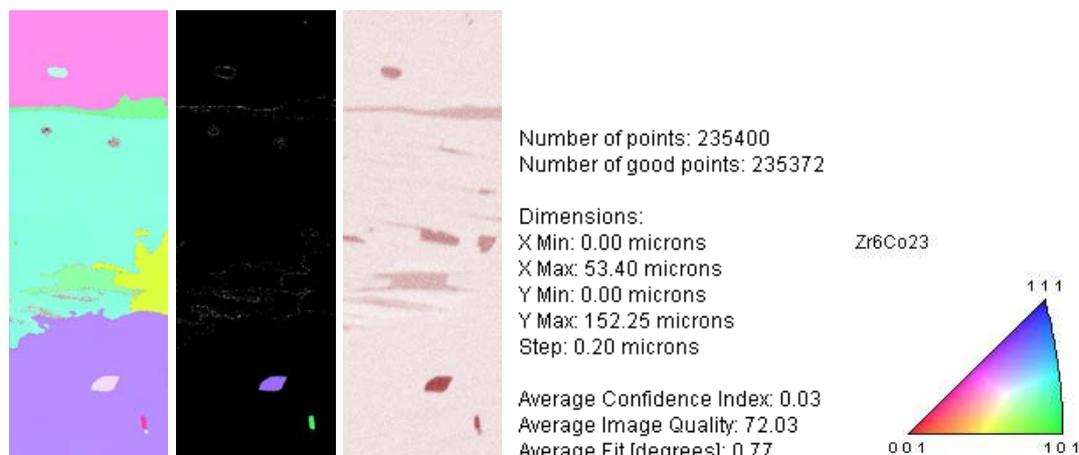


Figura 5 - Amostra T400. Da esquerda para a direita: i) varredura OIM total. ii) OIM parcial Zr6Co23. iii) Mapa indicando regiões com maior teor de Zr. OIM = Orientation Image Map. Aumento: 4000x

A Fase 6:23 ocorre como grãos separados ao lado ou no interior de grãos da matriz (Figura 5). A fase 6:23 tem estrutura CFC (225) protótipo $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ e não é cristalograficamente coerente com as fases da tabela I, podendo ser diferenciada destas outras sem problemas de ambigüidade.

3.2 Análise Rietveld

A análise Rietveld em espectros de Difração de raios X confirmou a presença da fase 6:23, a qual apresenta parâmetros de rede $a=11.580 (+0.010)$ Angstroms. A quantidade de 6:23 é pequena, menos de 3% em fração volumétrica. A fase 6:23 é indesejável e pode favorecer a formação de núcleos de magnetização reversa.⁽⁶⁾ A análise Rietveld também mostra que apenas as versões romboédricas das fases 2:17, 1:3, 2:7 e 5:19 estão presentes nas amostras. Outra questão a ser discutida é qual a fase matriz na amostra S1175, que foi tratada a 1175°C . Seria 1:7 (estrutura do TbCu_7) ou 2:17 (estrutura do $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$)?. Estas fases têm estrutura cristalina muito semelhantes, o que dificulta sua diferenciação.

Na amostra S1175 estão presentes 2 fases 2:17 R (com 2 diferentes parâmetros de rede), que serão aqui denominadas:

2:17A $a=8.535 (+0.005)$ Angstroms , $c= 12.338 (+0.010)$ Angstroms),

2:17B $a= 8.495 (+0.005)$ Angstroms , $c= 12.324 (+0.010)$ Angstroms.

É importante ressaltar que esse é um 2:17 R com alguma desordem. Ou seja, algumas reflexões estão ausentes, por exemplo, os picos (1 0 4), (0 1 2), (0 2 4), (0 1 5). A proporção entre essas fases é 40-45 (2:17B) e 55-60% (2:17 A). A estrutura da fase matriz não é o 1:7 descrito (ou proposto) por Buschow e van der Goot (14). Na verdade é um intermediário entre o 1:7 e o 2:17 R. Trata-se de um 2:17R com alguma desordem, com alguns picos ausentes, mas não o 2:17 totalmente desordenado, que Buschow e van der Goot (14) chamaram de 1:7. Esse resultado resolve algumas controvérsias existentes na literatura.⁽¹¹⁾

Na amostra de baixa temperatura, que é o T400, a evidência mostra um único parâmetro de rede médio do 2:17. Ou seja, o SR17 tem apenas uma fase 2:17 Romboédrico, mas com grande alargamento de pico, significando que há variação

de composição química e/ou tensões elásticas de coerência, que podem também provocar alargamento de pico.

Há uma importante relação de tamanho entre os átomos : $Cu > Co > Fe$. O Ferro é menor e prefere ocupar sítios “dumbell” (alteres). Ao ocupar “dumbells” Fe reduz o teor de Sm. Isso está de acordo com as análises mostradas na Tabela 2. A fase com mais Fe tem menos Sm. Por outro lado, o cobre é maior e expande os parâmetros de rede. O Cu não pode ocupar os sítios dumbell. Pode-se postular, portanto, que o 2:17 com maior parâmetro de rede é aquele rico em cobre.

Tabela 2. valores de análise EDS para a amostra S1175 (media de varias medidas)

	Escura	Clara
Zr	1,92	1,80
Sm	12,52	11,56
Fe	19,71	21,63
Co	58,07	58,57
Cu	7,78	6,44

**) Nota: Esses teores de Sm estão superestimados, pelo que vimos ao analisar uma amostra de 1:5 (16,67%). Portanto, os valores indicam que deve tratar-se de 2:17 (11,76%). A estequiometria 1:7 corresponde a 14,28%, enfatizando que o 1:7 proposto por Buschow pode ter qualquer estequiometria entre 2:17 e 1:5.*

4 CONCLUSÕES

- i) A fase 6:23 foi determinada inequivocamente por MEV EBSD, estando presente na microestrutura. Análise Rietveld também indica a presença de 6:23.
- ii) Varreduras EBSD junto com análise química EDS revelam que existem fases ricas em Zr surgindo associadas a falhas de empilhamento, as quais podem ser 2:7, 1:3 ou 5:19. Análise Rietveld indica que podem ser todas essas varias fases e estequiometria, porém sempre assumem a forma alotrópica R (romboédrica). Modificações hexagonais não estão presentes.
- iii) Existe uma fase de estrutura intermediária entre 1:7 e 2 :17R na amostra de alta temperatura. Esse dado resolve algumas controvérsias na literatura,⁽¹¹⁾ essa fase é na realidade um 2:17R com desordenação.

Agradecimentos

Rubens Faria, pela liga SmCoFeCuZr. MF de Campos agradece ao CNPq proc. 306925/2009-5.

REFERÊNCIAS

- 1 STRNAT, K. J. PROCEEDINGS OF THE IEEE. Volume: 78, n. 6 , p. 923-946. 1990.
- 2 TANG, W. ZHANG, Y. HADIPANAYIS, G. C. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v, p. 138-144, 2000.
- 3 HELLBERG, F.; HEDQVIST, A.. Neutron radiation damage study and cost estimate of a hybrid magnet for the XFEL --- 2008. Disponível em: <www.msl.se/fel_centre/HybridMagnet3.pdf>. Acesso em fevereiro/2010.
- 4 COEY , J. M.D. Journal of Magnetism and Magnetic Materials v. 248, p. 441–456, 2002.
- 5 CAMPOS, M. F. ; ROMERO, S. A. ; NEIVA, A. C. ; RECHENBERG, H. R. ; MISSELL, F. P. . Efeito do Zr na microestrutura de ímãs nanocristalinos Sm(CoFeCuZr)z. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60, 2005, Belo Horizonte, MG. CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60. São Paulo SP : ABM, 2005. p. 1733-1742.

- 6 CAMPOS, M. F. ; NEIVA, A. C. ; ROMERO, S. A. ; RECHENBERG, H. R. ; MISSELL, F. P. . Impurity phases in Sm(CoFeCuZr)_z magnets: The role of Zr.. *Journal of Alloys and Compounds*, Holanda, v. 403, p. 329-334, 2005.
- 7 CAMPOS, M. F. ; NEIVA, A. C. ; ROMERO, S. A. ; RECHENBERG, H. R. ; MISSELL, F. P. . The (SmZr)Co-3 phase in Sm(CoFeCuZr)(Z) magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 42, p. 3770-3772, 2006.
- 8 ROMERO, S. A. ; DE CAMPOS, M. F. ; RECHENBERG, H. R. ; MISSELL, F. P. Interacting Stoner Wohlfarth behavior in hysteresis curves of Sm(CoFeCuZr)_z magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 380, p. E73-E76, 2008.
- 9 CAMPOS, M. F. ; MURAKAMI, R. K. ; ROMERO, S. A. ; RECHENBERG, H. R. ; MISSELL, F. P. . Magnetic characterization of the (Zr,Sm)Co₃ phase in Sm(CoFeCuZr)_z magnets. *Journal of Applied Physics*, v. 101, p. 09k101/1-09k101/3, 2007.
- 10 ROMERO, S. A. ; LANDGRAF, F. J G ; DE CAMPOS, M. F. ; NEIVA, A. C. ; RECHENBERG, H. R. ; FARIA JUNIOR, R. N. . Two main microstructural constituents in Sm(CoFeCuZr)_z magnets. In: 20th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, 2008, Knossos-Crete. *Proceedings of the 20th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, 2008. p. 308-310.
- 11 CAMPOS, M. F. ; CORTE-REAL, M. M. ; ZHANG, Y. ; G.C., Hadjipanayis ; F., Liu . A metallurgical-microstructural model for the Sm(CoFeCuZr)_z magnets.. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON HIGH PERFORMANCE MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 18., 2004, Annecy, France. *INTERNATIONAL WORKSHOP ON HIGH PERFORMANCE MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 18., 2004. v. 1. p. 295-301.*
- 12 YONAMINE, T.; FUKUHARA, M.; MACHADO, R.; MISSELL, F.P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Volume 320, Issue 14, July 2008, Pages e77-e80.
- 13 CORTE-REAL, M. M. ; DE CAMPOS, M. F. ; ZHANG, Y. ; HADJIPANAYIS, G. C. ; LIU, J.F. . Coercivity analysis in Sm(CoFeCuZr)_z magnets with abnormal temperature behavior. *Physica Status Solidi. A, Applied Research*, v. 193, p. 302-313, 2002.
- 14 BUSCHOW, K. H. J.; VAN DER GOOT, A. S. *Acta Crystallographica*, v. B27, 1085-1088, 1971.