EFEITO DO Zr NA MICROESTRUTURA DE ÍMÃS NANOCRISTALINOS Sm(CoFeCuZr)z¹

Marcos Flávio de Campos² Sérgio Antônio Romero³ Augusto Câmara Neiva⁴ Hercílio Rodolfo Rechenberg³ Frank Patrick Missell⁵

RESUMO

Imãs do tipo Sm₂(MT)₁₇, onde MT=Metal de Transição, apresentam microestrutura nanocristalina composta de células da fase Sm₂(Fe,Co)₁₇ (2:17) circundadas pela fase Sm(Co,Cu)₅ (1:5). O objetivo principal é determinar como o Zr altera a microestrutura ou se o Zr provoca o aparecimento de outras fases na microestrutura. Amostras de composição química $Sm(Co_{bal}Fe_{0,2}Cu_{0,1}Zr_x)_8$ (bal=balanço) com x= 0 0,02, 0,04, 0.06 e 0,08 foram preparadas em forno a arco com base de cobre refrigerada a água. As amostras foram, subseqüentemente, submetidas a um tratamento térmico compreendendo 3 h a 1175°C, 4 h a 820°C, resfriamento lento (1°C/min.) até 400°C e mais 3h a 400°C. Os ímãs foram magneticamente caracterizados em bobina supercondutora. Os resultados indicam que o Zr promove em alta temperatura a existência de uma única fase Sm:MT, a qual é intermediaria entre 2:17 e 1:5, provavelmente 1:7. A existência de um campo monofásico em alta temperatura é essencial para a formação da microestrutura nanocristalina. Nas amostras com maior teor de Zr, x= 0,04, 0,06 e 0,08, observa-se que o Zr provoca a formação de diversas outras fases, entre as quais uma com ~16-17% at de Zr e pobre em Sm e em Cu. Esta outra fase com ~16-17% at de Zr pode ser o Zr₂Co₁₁ mencionado como fase estável no diagrama Zr-Co, mas ocorrendo aqui com substituição parcial de Co pelo Fe.

Palavras chave: ímãs permanentes, SmCoFeCuZr, Tratamentos térmicos

e_mail: mfdcampo@uol.com.br ou mcampos@metal.eeimvr.uff.br

1) Artigo submetido ao 60° Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte MG

2) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica – Escola de Engenharia Industrial metalúrgica de Volta Redonda – Universidade Federal Fluminense, Av. dos Trabalhadores 420, Vila Santa Cecília, cep 27255-125, Volta Redonda, RJ

3) Instituto de Física da USP - São Paulo SP

4) Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP – São Paulo SP

5) Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul – Caxias do Sul RS

1. Introdução

Ímãs Sm(CoFeCuZr)_z do tipo 2:17 são utilizados em diversas aplicações especiais. Um exemplo importante de aplicação tecnológica destes ímãs são os dispositivos de microondas de potência (TWT – "travelling wave tubes"), usados em radares (LIU; WALMER, 2004). Outras características excepcionais, e que capacitam os ímãs 2:17 a aplicações de alta tecnologia são particular resistência a radiação (LUNA et al, 1989) e a altas temperaturas (POPOV et al, 1990), (LIU et al, 1999).

A metalurgia envolvida na elaboração dessas ligas $Sm(CoFeCuZr)_z$ pode ser descrita como razoavelmente complexa, pois se trata de um sistema com 5 componentes (Sm-Co-Fe-Cu-Zr). Entretanto, a compreensão dos fenômenos metalúrgicos pode ser facilitada iniciando-se o estudo pelos ternários Sm-Co-Zr e Sm-Co-Cu. Ou seja, acreditamos que esses dois sistemas são "a chave" para compreendermos os fenômenos metalúrgicos que levam essas ligas a apresentar excelentes propriedades magnéticas.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito do Zr sobre a microestrutura dos ímãs, e aqui vamos nos ater mais ao sistema Sm-Co-Zr. Convém notar que o sistema Sm-Co-Cu tem sido assunto de várias investigações na literatura (ESTEVEZ-RAM et al., 1999), (PERRY, 1977), (GLARDON; WURTZ, 1979), (DERKAOUI, ALLIBERT, 1989).

Em estudos anteriores (CAMPOS et al., 2001), (CAMPOS et al., 2002), (CORTE-REAL et al., 2002) (CAMPOS et al., 2004a), (CAMPOS et al., 2004b), propriedades magnéticas e mecanismos de coercividade foram prioritariamente enfatizados. Aqui vamos nos ater principalmente à microestrutura dos ímãs.

2. Procedimento Experimental

Amostras isotrópicas de composição química $Sm(Co_{bal}Fe_{0,2}Cu_{0,1}Zr_x)_8$ (bal=balanço) com x= 0, 0,02, 0,04, 0,06 e 0,08 foram preparadas em um forno a arco voltaico com uma base de cobre refrigerada a água construído no IFUSP. Este forno permite fazer fusões em atmosfera controlada de argônio. Após a fusão as amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera de argônio com pressão ligeiramente negativa (0,8 atm.). Subseqüentemente as amostras foram submetidas a um tratamento térmico compreendendo tratamento isotérmico por 4hs a 1175°C, têmpera em água, um tratamento isotérmico por 7hs. a 820°C, seguido de resfriamento lento (1°C/min.) até 400°C e outro tratamento isotérmico por 3hs. a 400°C seguido de resfriamento ao ar.

A bobina supercondutora utilizada na caracterização magnética das amostras (vide Figura 1) pertence ao LMM-IFUSP e foi fabricada pela empresa American Magnetics Inc e possui um criostato de hélio líquido da Janis Research Company. A bobina gera campos magnéticos de até 9 T e permite realizar medidas na faixa de temperatura de 4,2 a 300K. O controle de temperatura é feito por um controlador da Lake Shore Cryotronics modelo DRC-91C. Para medir a magnetização foi utilizado um MAV - "magnetômetro de amostra vibrante" (ver Figura 1) fabricado pela EG&G Princeton Applied Research modelo 4500. Todos esses equipamentos estão

conectados a um barramento GPIB, que permite o controle e registro em um microcomputador de todos os parâmetros da medida.



Figura 1: Bobina supercondutora e MAV (Magnetômetro de amostra vibrante).

Medidas de Difração de Raios-X foram realizadas em um Difratômetro Rigaku D-MAX-2000-PC com radiação CuK α a tensão de 40 kV e corrente de 20-40 mA. As amostras foram submetidas a análise microestrutural em um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) PHILIPS XL 30 com filamento de tungstênio operando a 20 kV. equipado com analisador EDAX do Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

3. Resultados e Discussão

Tabela I. Relação entre teor de Zr e Hci para a seqüência de amostras $Sm(Co_{bal}Fe_{0,2}Cu_{0,1}Zr_x)_8$ (bal=balanço)

Amostra	(a)	(b)	(C)	(d)	(e)
Zr (x)	0	0,02	0,04	0,06	0,08
_i H _c (kOe)	1,7	20,6	17,3	14,2	8,0

A Tabela I mostra um máximo de Hci para x=0,02 e, depois, uma contínua queda. Esse resultado está relacionado ao aparecimento de fases indesejáveis, como será discutido a seguir.



Figura 2: Microestrutura das amostras $Sm(Co_{bal}Fe_{0,2}Cu_{0,1}Zr_x)_8$ (bal=balanço). Ver também Tabela I para código e propriedades magnéticas . (a) x=0. (b) x=0,02. (c) x=0,04. (d) x=0,06. (e) x=0,08.

3.1 Microestrutura da Amostra sem Zr

A microestrutura da amostra com 0% de Zr (Figura 2a) mostra claramente duas fases bastante distintas. Concluímos que a microestrutura nanométrica responsável por alta coercividade (CAMPOS et al., 2002) não se desenvolveu, portanto, a

coercividade é muito baixa (ver Tabela I). As fases presentes são 1:5 e 2:17 (ver Tabela II).

Tabela II. Composição química das fases da amostra Sm(Co_{bal}Fe_{0.2}Cu_{0.1}Zr_x)₈ (bal=balanco) com x=0

	2:17	1:5
ZrL		
SmL	12,01	16,98
FeK	19,60	8,82
CoK	61,48	48,00
CuK	6,93	26,21

O espectro de difração da amostra sem Zr é muito diferente do das outras amostras que contém Zr, indicando que a fase matriz (2:17) dessemelha-se às demais.

3.2 Microestrutura da Amostra com x=0,02

A microestrutura da amostra com 0,02% Zr (Figura 2b) consiste em duas fases muito parecidas (vide Tabela III). Os espectros de difração de Raios-X indicam que uma única fase em alta temperatura se decompondo em outras, o que está de acordo com o mencionado por POPOV et al. (1987). Esta liga situa-se dentro do campo 1:7, segundo o diagrama Sm-Co-Zr apresentado por DERKAOUI et al. (1996) e LEFEVRE et al (1997). A microestrutura (ver Tabela III) revela a presença do que aparenta ser a fase 1:7 (~12,5% at Sm). Esse dado é compatível com os espectros de difração obtidos. Entretanto, a microestrutura sugere a presença de matriz com duas composições muito próximas. É essencial, para obter máxima coercividade, produzir os ímãs com uma liga que esteja situada dentro do campo 1:7 em altas temperaturas (~1180°C) (BUSCHOW, 1998), (CAMPOS et al, 2004a).

	2:17	1:7
	(provável)	(provável)
ZrL	1,31	1,29
SmL	11,83	12,57
FeK	19,39	18.13

59.88

7.60

58.83

9.19

FeK

CoK CuK

Tabela III Composição química das fases da amostra Sm(Co_{bal}Fe_{0.2}Cu_{0.1}Zr_x)₈ (bal=balanco) com x=0.02

O espectro de Difração é muito semelhante para todas as amostras com Zr. Entretanto, as amostras com Zr mais alto, x=0,04, 0,06 e 0,08, apresentam pequenas porções de outras fases. Esse detalhe será discutido no próximo item.

3.3 Microestrutura das Amostras com alto teor de Zr x=0,04, 0,06 e 0,08

Na imagem de elétrons retroespalhados (ver Figura 2), as fases com maior teor de Sm (átomo de maior número atômico entre os cinco que compõe a liga) aparecem mais claras (mais brancas), e as com menos Sm, mais escuras. Isso ajuda a perceber fases diferentes da matriz.

Tabela IV Análise química de fases - as quais ocorrem em pequena fração volumétrica - encontradas nas amostras com alto teor de Zr (x=0,04, 0,06 e 0,08 em Sm(Co_{bal}Fe_{0,2}Cu_{0,1}Zr_x)₈ (bal=balanço))

		X=0,04	X=,006	X=0,08
23				
,provável 6:	ZrL		1,18	1,06
	SmL		19,00	21,66
	FeK		10,32	12,37
	CoK		44,18	44,49
	CuK		25,32	20,42
_				
fase Zr-Fe-Co 2:11?				
	ZrL	14,85	14,76	15,99
	SmL	1,99	1,83	1,62
	FeK	19,44	19,56	21,66
	CoK	61,21	61,53	58,72
	CuK	2,52	2,32	2,03
ng				
fase r-Sm-Fe-Co-(Zrl	11 10		11 98
	Sml	8.53		8.53
		0,00		0,00
	⊢ек	14,61		16,45
	CoK	61,35		59,19
N	CuK	4,40		3,84

A microestrutura das amostras com alto Zr (x=0,04 0,06 e 0,08) (Figuras 2c, 2d e 2d) é bem mais complexa que as outras. A Tabela IV lista três fases com estequiometria bem diferente de Sm:MT 1:5, 1:7 ou 2:17. Convém discutir em mais detalhes essas três fases: i) Fase "quinária" Zr-Sm-Co-Fe-Cu, ii) 2:11? e iii) Provável 6:23.

i) Fase "quinária" Zr-Sm-Co-Fe-Cu

A fase Zr-Sm-Fe-Co-Cu parece-se muito com uma fase encontrada por ZHANG et al. (1988). Essa fase também foi reportada por BAILEY;HARRIS (1987) em uma amsotras "as-cast". A composição mencionada por BAILEY;HARRIS (1987) é Sm(Co_{0.65}Fe_{0.16}Cu_{0.05}Zr_{0.14})_{10.36}. ZHANG et al. (1988) sugerem que esta fase é estável e que seria a fase lamelar rica em Zr encontrada na microestrutura nanométrica dos ímãs Sm(CoFeCuZr)z. Esta fase nanométrica lamelar apenas pode ser observada apenas em microscópio eletrônico de transmissão. Para mais

detalhes sobre esta fase lamelar rica em Zr, ver XIONG et al. (2004), CORTE-REAL et al. (2002), CAMPOS et al. (2004a).

ii) Fase 2:11?

Como mostrado na Tabela IV, observamos a ocorrência de uma outra fase, a qual tem ~16-17% at de Zr e é pobre em Sm e em Cu. Provavelmente é uma fase do ternário Zr-Co-Fe. Fase de composição similar foi também mencionada por SHCHEGOLEVA et al (1983). Esta fase com ~16-17% at de Zr pode ser o Zr_2Co_{11} mencionado como fase estável no diagrama Zr-Co (PECHIN et al., 1964), mas ocorrendo aqui com substituição parcial de Co pelo Fe. BURZO et al (1991) investigaram o efeito do Fe sobre as propriedades magnéticas do 2:11, mas não examinaram a microestrutura de suas amostras..

Existe dúvida sobre a correta estrutura cristalina desta fase. A estequiometria foi sugerida como "aproximadamente 2:11" no diagrama de PECHIN et al (1964). Depois, foi sugerido que a fase reportada "2:11" seria possivelmente 1:5 com estrutura CFC (mas esta fase aparentemente é metaestável) ou talvez 1:5 com estrutura ortorrômbica (BURZO et al, 1991). GABAY et al. (2001) recentemente re-investigaram esta questão, mas sem conseguir clarificar qual a estrutura do "2:11".

iii) Provável Fase 6:23

Em um estudo sobre o ternário Sm-Zr-Co, Derkaoui et al (1996) menciona um 6:23 com 20.3% (at) Sm e apenas 1.2% at Zr. Isso é muito similar ao observado em nossas amostras. Talvez a fase com a composição $Sm(Co_{0.46}Fe_{0.12}Cu_{0.41}Zr_{0.01})_{4.13}$ reportada por BAILEY;HARRIS (1987) também seja o 6:23.

No caso do Zr-Co havia menção inicialmente ao composto 1:4, conforme publicado no 1º diagrama sobre esse sistema, ainda na década de 60 (PECHIN et al., 1964). Depois, foi corrigido para 6:23 quando determinaram a estrutura cristalina dessa fase (MASSALSKI, 1992).

A estequiometria 6:23 ocorre em vários diagramas envolvendo Zr, Sm, Co e Cu. Por exemplo, o 6:23 é fase estável no binário Zr-Co e também é estável no Sm-Mn (MASSALSKI, 1992).

4. Comentários e Conclusões

Para adições de Zr maiores que x=0,02 em Sm $(Co_{bal}Fe_{0,2}Cu_{0,1}Zr_x)_8$ (bal=balanço), fases indesejáveis começam a ocorrer nos ímãs. A queda do Hc nos ímãs com x > 0,02 está relacionada ao aparecimento dessas fases.

É essencial, para obter máxima coercividade, produzir os ímãs com uma liga que esteja situada dentro do campo 1:7 em altas temperaturas (~1180°C).

Três fases encontradas nas amostras com alto teor de Zr (x=0,04, 0,06 e 0,08 em $Sm(Co_{bal}Fe_{0,2}Cu_{0,1}Zr_x)_8$ (bal=balanço)) são similares a outras fases reportadas na literatura. Estas três fases foram identificadas como sendo provavelmente: 2:11?, 6:23 e a fase "quinária" Zr-Sm-Co-Fe-Cu.

Agradecimentos

MF de Campos agradece à CAPES (programa ProDoc).

Referências

T. Bailey, I. R. Harris. Ageing characteristics of a 2/17 alloy; coercivity, microhardness and electrical resistivity measurements. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 9., Bad Soden, Germany, 1987. Proceedings...p. 435-443, 1987.

K. H. J. Buschow, Permanent-Magnet Materials and their Applications (Trans Tech Publications, Uetikon-Zurich, 1998).

E. Burzo, R. Grössinger, P. Hundegger, H. R. Kirchmayr, R. Krewenka, O. Mayerhofer, and R. Lemaire *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 6550.

M. F. de Campos, M. M. Corte-Real, Y. Zhang, J. F. Liu, G. C. Hadjipanayis. Nucleação como mecanismo de coercividade em ímãs Sm(Co,Fe,Cu,Zr)z In: TEXTURA E RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO: DEFORMAÇÃO, RECRISTALIZAÇÃO, CRESCIMENTO DE GRÃO. Ed: AP TSCHIPTSCHIN et al. Escola Politécnica da USP, 2001. (em CD-ROM), p. D12-D26.

M. F. de Campos, M. M. Corte-Real, J. F. Liu, Y. Zhang, G. C., Hadjipanayis. Um modelo metalúrgico-microestrutural para os ímãs Sm(CoFeCuZr)z . In 57° CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL. Julho de 2002, São Paulo SP, p. 946-955. Também em: Metalurgia e Materiais, v. 60, no 541, jan./fev. 2004 - Cadernos Tecnológicos - p. 20.

M. F. de Campos, M. M. Corte-Real, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, J. F. Liu. A metallurgicalmicrostructural model for the Sm(CoFeCuZr)z magnets. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON HIGH PERFORMANCE MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 18., Annecy, France, 2004. Proceedings...p. 295-301, 2004a.

M. F. de Campos, S. A. Romero, H. R. Rechenberg, F. P. Missell. Efeito do Zr sobre a coercividade de imãs Sm(CoFeCuZr)z. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 16, Porto Alegre, RS, 2004b. Anais (em CD-ROM). p.1-10.

M. M. Corte-Real, M. F. de Campos, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, e J. F. Liu, *Phys. Stat. Sol. (a)* **193** (2002) 302.

S. Derkaoui, C. H. Allibert, J. Less-Comm. Met. 154 (1989) 309.

S. Derkaoui, N. Valignat, C. H. Allibert. J. Alloys Compd. 235 (1996) 112.

E. Estevez-Rams, J. Fidler, A. Penton, A. Valor-Reed, J.C. Tellez-Blanco, R. Sato Turtelli, R. Grossinger. *J. Magn. Magn. Mat.* **195** (1999) 595.

A.M. Gabay, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis. J. Magn. Magn. Mat. 236 (2001) 37.

R. Glardon, W. Kurz. Z. Metallkde. 70 (1979) 386.

A. Lefevre, L. Cataldo, M. Th. Cohen-Adad, B. F. Mentzen. J. Alloys Compd. 255 (1997) 161.

J.F. Liu, Y. Ding, Y. Zhang, D. Dimitar, F. Zhang and G.C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* 85, (1999) 5660.

J. F. Liu; M. Walmer. Designing with high performance rare earth permanent magnets. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON HIGH PERFORMANCE MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 18., Annecy, France, 2004. Proceedings...p. 630-636, 2004.

H. B. Luna, X. K. Maruyama, N. J. Colella, J. S. Hobbs, R. S. Hornady, B. Kulke, J. V. Palomar. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A285** (1989) 349.

T. B. Massalski. BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, 2nd Edition, (1992).

W.H. Pechin, D.E. Williams, W.L. Larsen, Trans. ASM 57 (1964) 464.

A.J. Perry. J. Less-Comm. Met. 51 (1977) 153.

A.G. Popov, G.V. Ivanova, V. S. Gaviko, L. M. Magat, V. G. Maykov, Ya. S. Shur. *Phys. Met. Metall.* **64** no. 2 (1987) 83.

A.G. Popov, A.V. Korolev, N. Shchegoleva, Phys. Met. Metall. 69 no. 3 (1990) 100.

N. N. Shchegoleva, T.Z. Puzanova, Ya. S. Shur, N. V. Nikolayeva. *Phys. Met. Metall.* **56** no. 5 (1983) 71-77.

B. Zhang, J. R. Blachere, W. A. Soffa, A. E. Ray, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5729.

Xiong, X. Y., Ohkubo, T., Koyama, T., Ohashi, K., Tawara, Y., Hono, K., Acta Mater., **52**,(2004) 737.

EFFECT OF Zr ON THE MICROSTRUCTURE OF NANOCRYSTALLINE MAGNETS Sm(CoFeCuZr)z¹

Marcos Flávio de Campos² Sérgio Antônio Romero³ Augusto Câmara Neiva⁴ Hercílio Rodolfo Rechenberg³ Frank Patrick Missell⁵

ABSTRACT

Magnets of the type $Sm_2(TM)_{17}$, where TM=Transition, present nanocrystalline microstructure composed by cells of the phase Sm₂(Fe,Co)₁₇ (2:17) surrounded by the phase Sm(Co,Cu)₅ (1:5). The main objective is determining how Zr changes the microstructure or if Zr leads to the appearing of other phases in the microstructure. Samples with chemical composition $Sm(Co_{bal}Fe_{0,2}Cu_{0,1}Zr_x)_8$ (bal=balance) with x= 0 0,02, 0,04, 0.06 and 0,08 were prepared in arc furnace. The samples were submitted to a heat treatment with 3 h at 1175°C, 4 h at 820°C, slow cooled (1°C/min.) down to 400°C and more 3h of heat treatment at 400°C. The magnets were magnetically characterized in superconducting coil. The results indicate that Zr promotes, in high temperature, the existence of an only Sm:TM phase, which is intermediate between 2:17 and 1:5, probably 1:7. The existence of a single phase field in high temperature is essential for the appropriate precipitation of the nanocrystalline microstructure that leads to high coercivity. In the samples with higher Zr, x= 0,04, 0,06 e 0,08, it was observed that Zr promotes the appearing of several other phases, among them one with ~16-17% at Zr and Sm-poor and Cu-poor. This phase with ~16-17% at Zr can be the Zr₂Co₁₁ mentioned as stable phase in the Zr-Co phase diagram, but here observed with partial substitution of Co by Fe.

Key-words: permanent magnets, SmCoFeCuZr, heat treatment

e_mail: mfdcampo@uol.com.br ou mcampos@metal.eeimvr.uff.br

1) Article submitted to the 60° Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte MG

2) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica – Escola de Engenharia Industrial metalúrgica de Volta Redonda – Universidade Federal Fluminense, Av. dos Trabalhadores 420, Vila Santa Cecília, cep 27255-125, Volta Redonda, RJ

3) Instituto de Física da USP – São Paulo SP

4) Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP – São Paulo SP

5) Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul – Caxias do Sul RS