

ÍMÃS DE SmCo_5 - PRESENTE SITUAÇÃO¹

Marcos Flávio de Campos²
Fernando José Gomes Landgraf³

RESUMO

Um sucinto histórico do desenvolvimento de ímãs de SmCo_5 é apresentado e também é descrito o processo de fabricação atualmente adotado para ímãs comerciais SmCo_5 . Os seguintes parâmetros intrínsecos da fase SmCo_5 foram determinados neste estudo: energia de parede de domínio 120 erg/cm^3 , diâmetro crítico para partícula monodomínio $2 \mu\text{m}$, espessura de parede de domínio 60 \AA . Os ímãs SmCo_5 apresentam uma camada superficial com deficiência em Sm que deve ser removida para aumentar a coercividade. Essa camada deteriorada pode atingir espessura da ordem de 1-2 mm, e apresenta teor de oxigênio 1000 ppm acima daquele medido no centro do ímã. A eficácia de diferentes ataques químicos (Nital e Ácido Crômico) para revelar constituintes microestruturais e estrutura de domínios foi detalhadamente comentada. Nital é recomendado para a observação de domínios magnéticos por efeito Kerr, enquanto que ácido crômico é o mais apropriado para diferenciar Sm_2Co_7 da matriz.

Palavras chave: Ímãs, Samário-Cobalto, Domínios Magnéticos

e_mail: mfdcampo@uol.com.br

1) Artigo submetido ao 58° Congresso Anual da ABM, 21 a 24 de julho de 2003, Rio de Janeiro RJ

2) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, cep 05508-900, São Paulo SP

3) Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

1. Introdução e Objetivos

Inicialmente é apresentado um breve histórico do desenvolvimento de ímãs de SmCo_5 , incluindo a metodologia atualmente consagrada para o processamento dessa classe de ímãs. A seguir, será apresentada a metodologia para determinação de propriedades intrínsecas da fase SmCo_5 a partir da microestrutura, em especial da estrutura de domínios. Posteriormente, será ressaltada importância de aspectos microestruturais, como por exemplo a camada superficial alterada com deficiência de Samário. Finalmente, será discutido como revelar os diferentes microconstituintes que podem ocorrer na microestrutura com ataques químicos variados.

1.1 Breve Histórico

A era dos ímãs de terras-raras tem início quando compostos Gd-Co foram estudados (entre eles GdCo_5) no final dos anos 50 [1,2]. Gd é a terra-rara com maior T_c (temperatura de Curie) e analogamente Co é o metal de transição também com o maior T_c , e esta foi uma boa motivação para realizar pesquisas sobre as propriedades magnéticas desses compostos. Um resultado muito promissor foi logo encontrado: 8 kOe para a coercividade H_c do GdCo_5 [2], mas não atraiu então muito interesse devido à baixa magnetização de saturação do GdCo_5 .

Durante a década de 60, foi descoberto [3] que alta magnetização de saturação (e portanto elevada remanência) poderia ser obtida ao combinar terras-raras leves (Sm, Pr) com Co. Alta anisotropia magnetocristalina é observada para a maioria das fases TRCo_5 [4], sendo que isso é devido às altamente anisotrópicas camadas eletrônicas 4f dos elementos terra-rara (TR). Ainda na década de 60 já era conhecido que, entre todos os compostos Terra-Rara-Co com estequiometria TRCo_5 , o SmCo_5 apresenta a maior coercividade [3].

1.2 Fabricação/Processamento

Ímãs aglomerados (com resina ou plástica como ligante) baseados na fase SmCo_5 [3,4] foram logo produzidos sem maiores dificuldades, mas ímãs sinterizados SmCo_5 foram produzidos com sucesso apenas em um período posterior [5,6]. O motivo para este atraso foi que o mesmo processo tipicamente empregado para ímãs de ferrite de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) não era apropriado para SmCo_5 . Excesso de moagem deve ser evitado no caso das ligas de terra-rara, as quais são muito retivas. A solução foi moer as ligas de SmCo_5 apenas até 3-4 μm .

Os ímãs de SmCo_5 foram os primeiros ímãs de terras-raras comerciais, tendo sido introduzidos no início dos anos 70. O seguinte procedimento é normalmente utilizado [7] para manufaturar ímãs sinterizado de SmCo_5 : i) moagem até 3-4 μm . ii) orientação e compactação sob campo magnético iii) sinterização a 1100-1150°C, sob Argônio (durante meia a uma hora) iv) tratamento térmico, o qual inclui resfriamento lento (1°C/min) a partir da temperatura de sinterização até ~850°C, seguido por uma tratamento isotérmico (~3 horas) a 850°C. O pó da liga usada para moagem deve ter tamanho de grão relativamente grande (> 20 μm), de maneira a permitir que monocristais sejam obtidos depois da etapa de moagem, o que

possibilitará conseguir bom alinhamento dos cristais (e por conseqüência alta remanência) ao aplicar o campo magnético para orientação.

Sinterização em fase líquida foi testada nos primeiros estudos [6]. Atualmente, é usual realizar sinterização em fase sólida, misturando pós com duas diferentes composições: uma próxima a da fase SmCo_5 e outra próxima a Sm_2Co_7 [7]. Os pós usados para produção de ímãs podem ser obtidos por fusão em forno a arco em atmosfera inerte ou pelo processo de redução-difusão [8], no qual a liga SmCo_5 é obtida através da redução de pó de Sm_2O_3 por Co.

2. Procedimento Experimental

Os ímãs avaliados neste estudo foram elaborados segundo os procedimentos descritos na seção anterior (1.2). Mais detalhes sobre a preparação dos ímãs podem ser encontrados na referência [9].

2.1 Preparação Metalográfica

A grande maioria das amostras foi embutida em baquelite, e algumas em resina epóxi. A sequência empregada foi: corte das amostras, em disco de corte diamantado, embutimento, lixas d'água 400, 600 e 1000. Depois, polimento com pasta de diamante 6 μm e 1 μm , pano para material duro, sob álcool. Algumas das amostras receberam ainda polimento fino no aparelho MINIMET 1000 (com sílica coloidal) procedimento que se mostrou necessário para fotografar com aumento de 1000 x ou superior.

Nital. Solução HNO_3 e álcool, ácido nítrico a 2%.

Ácido crômico. Solução de 8g CrO_3 e 2g Na_2SO_4 em 100 ml H_2O .

Condição sem ataque. Amostra apenas polida, porém cuidadosamente secada, para evitar vestígios do fluido usado no polimento.

3 Resultados e Discussão

3.1 Domínios Magnéticos e Estimativa de Parâmetros intrínsecos da fase SmCo_5

Um dos maiores mistérios dos ímãs SmCo_5 é o grande aumento de coercividade (de 1-5 KOe a até 50 kOe) após o tratamento térmico a 850°C , o qual ocorre praticamente sem efeito aparente na microestrutura [10,11]. Na tentativa de elucidar essa questão, foram realizadas investigações sobre a estrutura de domínios antes e após o tratamento térmico (figuras 3.1. e 3.2). Não foram observadas mudanças entre a estrutura de domínios nessas duas condições (figuras 3.1. e 3.2), assim o aumento de coercividade não está atrelado a fatores relacionados à estrutura de domínios.

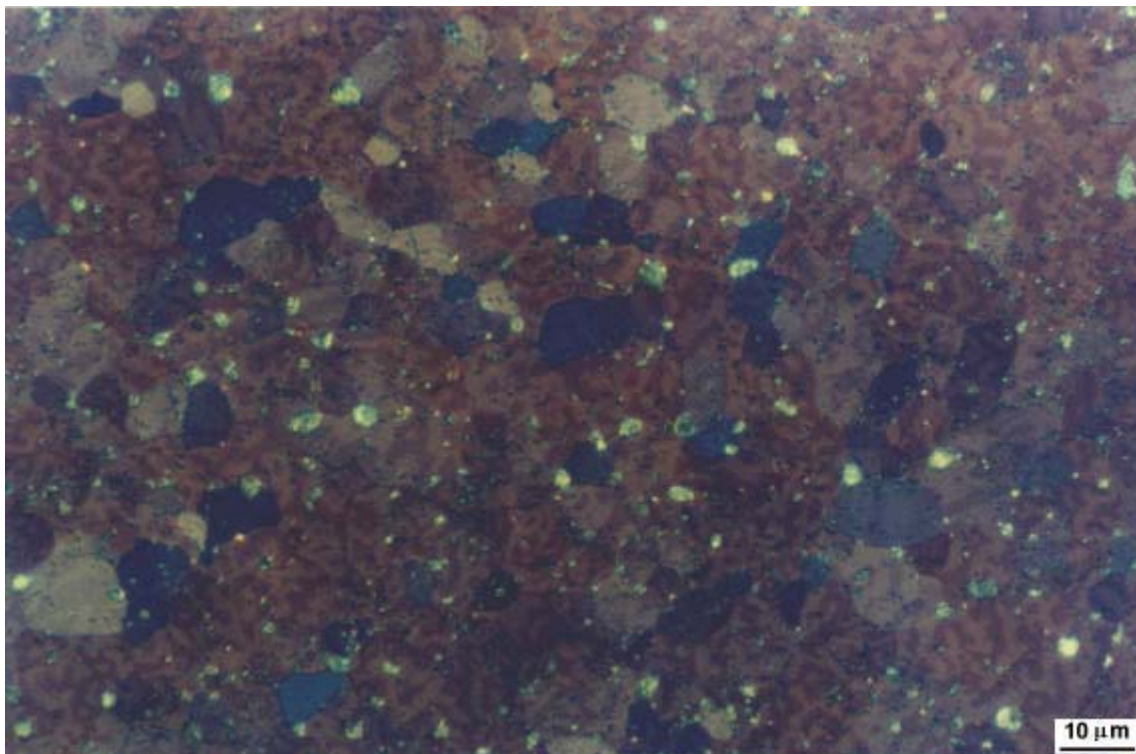


Figura 3.1. Amostra sinterizada e tratada a 850°C. Teor de Sm 34,2 % (descontando o Sm na forma de óxido Sm_2O_3 e carbetto SmCoC_2) $iH_c > 25$ KOe. Ataque Nital. Domínios revelados por Efeito Kerr. Partículas “brilhantes” são óxidos sob luz polarizada. Seção transversal ao eixo de fácil magnetização do ímã.

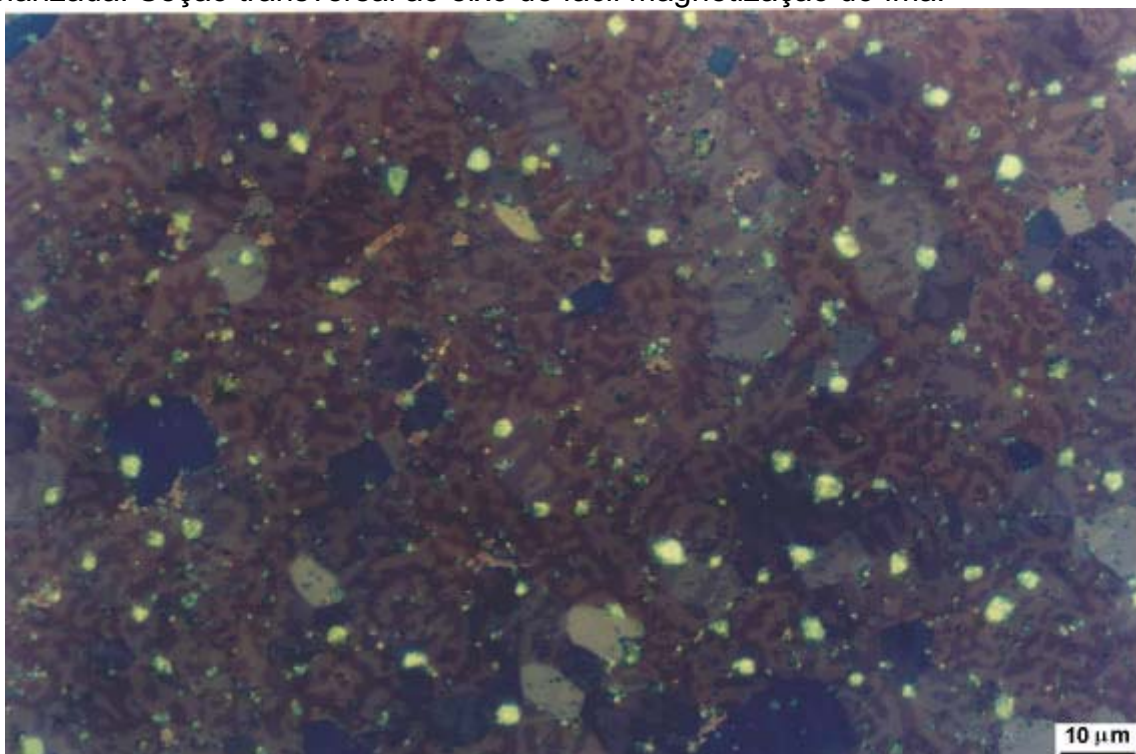


Figura 3.2 Amostra “ressinterizada” ½ hora a 1150°C. Teor de Sm 34,2 % (descontando o Sm na forma de óxido Sm_2O_3 e carbetto SmCoC_2) $iH_c = 2,3$ KOe. Ataque Nital. Domínios revelados por Efeito Kerr. Partículas “brilhantes” são óxidos sob luz polarizada. Seção transversal ao eixo de fácil magnetização do ímã.

Através da expressão (3.1) pode ser encontrada γ , a energia de parede de domínios:

$$D = \frac{1}{M_s} \sqrt{\frac{\gamma \cdot L}{1,7}} \quad (3.1)$$

onde L é tamanho de grão, M_s é a magnetização de saturação, D é a espessura dos domínios. A partir das figuras 3.1 e 3.2 obtém-se $\bar{D} \approx 3 \mu\text{m}$. Anteriormente [9] foi medido $L \approx 10 \mu\text{m}$. Usando os valor $4\pi M_s = 11,2 \text{ kG}$ ou $M_s = 890 \text{ G}$ [9], determina-se através da equação (3.1) a energia de parede de domínios: $\gamma \approx 120 \text{ erg/cm}^3$.

$$D_c = \frac{9}{2\pi} \frac{\gamma}{M_s^2} \quad (3.2)$$

O diâmetro crítico D_c para que a partícula seja monodomínio pode ser encontrado através da expressão 3.2: $D_c \approx 2 \mu\text{m}$.

$$\delta = \frac{\pi \cdot \gamma}{4 \cdot K_1} \frac{1}{\sqrt{1 + K_2 / K_1}} \quad (3.3)$$

A partir dos valores $K_1 = 1,4 \cdot 10^7 \text{ ergs/cm}^3$, $K_2 = 0,5 \cdot 10^7 \text{ ergs/cm}^3$ [10], pode-se determinar a espessura de parede de domínio δ : coma expressão 3.3: $\delta \approx 60 \text{ \AA}$.

Os valores aqui determinados para γ , D_c e δ estão em excelente concordância com outros reportados na literatura [12,13].

É importante ressaltar que a equação $\gamma = 4(AK_1)^{1/2}$, onde A é a constante de troca não conduz a resultados satisfatórios no caso do SmCo_5 [13], pois quando a parede de domínio é muito fina (caso de materiais com muito alto K_1), a estimativa de A pela equação $A = k T_c / 8 d$ não é realística. k é a constante de Boltzmann, T_c é a temperatura de Curie e d é distância mínima entre spins paralelos na direção normal à da parede de domínio sendo que no caso do SmCo_5 adota-se $d = \frac{1}{2} a$ [13], onde a é o parâmetro de rede, ver por exemplo ref. [10].

Convém ainda notar que os valores γ , D_c e δ são parâmetros necessários em modelos [14] que pretendem estimar a variação da coercividade em função do tamanho de grão, o que ressalta a importância prática desta determinação.

3.2 A Camada superficial alterada

Existem duas razões principais para a formação de uma região superficial deteriorada com ausência de Sm: evaporação de Sm ou oxidação de Sm. Os dados das figuras 3.3 e 3.4 mostram que, após a remoção dessa camada deteriorada e de baixa coercividade (ver figura 3.4) a coercividade aumenta e o acentuado degrau no 2º quadrante é eliminado. Essa camada deteriorada pode atingir espessura da ordem de 1-2 mm, e apresenta teor de oxigênio 1000 ppm acima daquele medido no centro do ímã [9]. Na camada deteriorada a estequiometria da fase matriz é SmCo_{5+x} com pares de átomos de Co substituindo alguns átomos de Sm na estrutura.

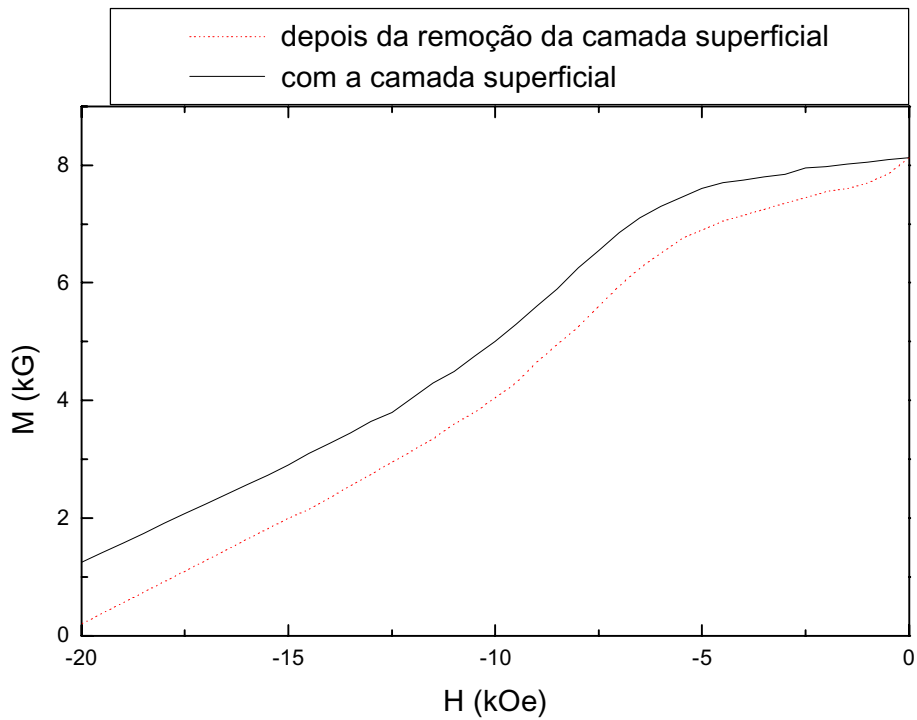


Figura 3.3. Segundo quadrante da curva de histerese de um ímã SmCo_5 .

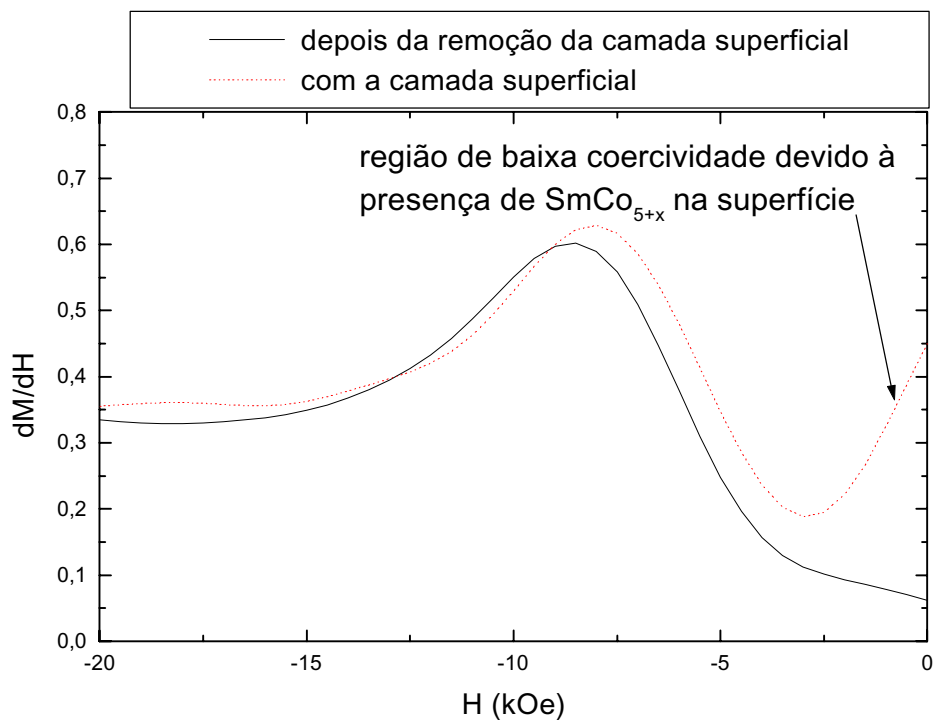


Figura 3.4. Segundo quadrante da curva de histerese submetido à diferenciação dM/dH com o intuito de observar a distribuição de coercividade de regiões da amostra.

Em uma situação extrema, pode ocorrer até mesmo a formação de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (o que tem efeitos desastrosos na coercividade) na superfície da amostra, como mostrado na figura 3.5 (seção transversal ao eixo de fácil magnetização do ímã).

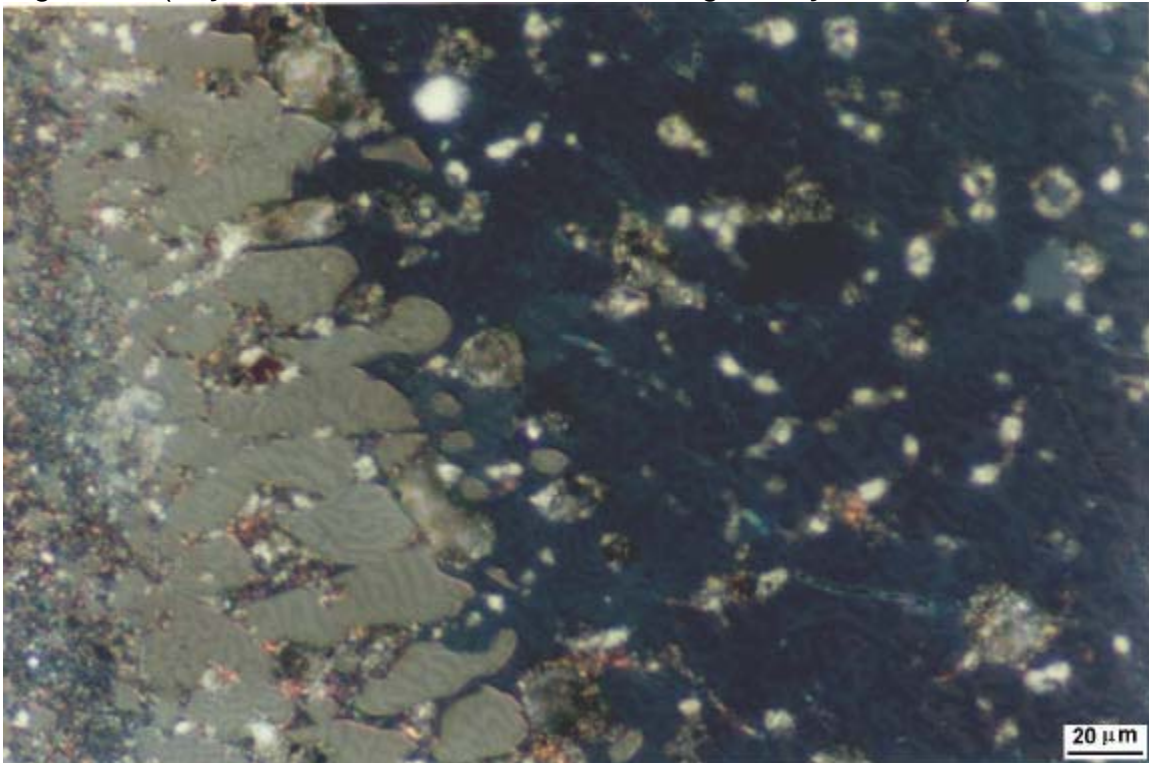


Figura 3.5. Interface entre $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (branco, à esquerda) e SmCo_5 (azul, à direita) Ataque Nital. Domínios magnéticos revelados através de Efeito Kerr.

3.3 Os efeitos dos ataques químicos

Um resumo dos efeitos é apresentado na Tabela 3.1. A Tabela 3.2. relaciona o ataque favorável, dependendo de qual é o objetivo na análise microestrutural. Os ataques testados foram Ácido Crômico (figura 3.6), Nital (figuras 3.1, 3.2 e 3.5).

Crômico. O ataque com ácido crômico é o mais eficiente para distinguir Sm_2Co_7 (2:7), portanto indicado para medidas de fração volumétrica de 2:7. Mostrou-se também o mais eficiente para avaliar contornos de grão. A matriz fica branca, o 2:7 amarelo, às vezes alaranjado. O carboneto aparece cinza. Porém, o $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (2:17) não é atacado.

Nital. Pouco revela contornos de grão, portanto inadequado para medidas de tamanho de grão. Ataque eficiente para diferenciar 2:17. Nem sempre o contraste obtido permite diferenciar bem a matriz da fase 2:7. Diferenças no tempo de exposição resultam em diferentes nuances de cor após o ataque: Condição pouco atacado ou sob óleo 2:7 amarelado, pouco mais escuro que a matriz. Condição muito atacado 2:7 azul claro em matriz laranja ou azul. Proporcionou o melhor contraste para observação de domínios por efeito Kerr (sob luz polarizada).

Sem ataque. Amostras sem ataque podem ser usadas para o caso de observação de óxidos, por causa da interferência dos ataques químicos sobre este microconstituente. Também o carbeto SmCoC_2 pode ser observado sem ataque.

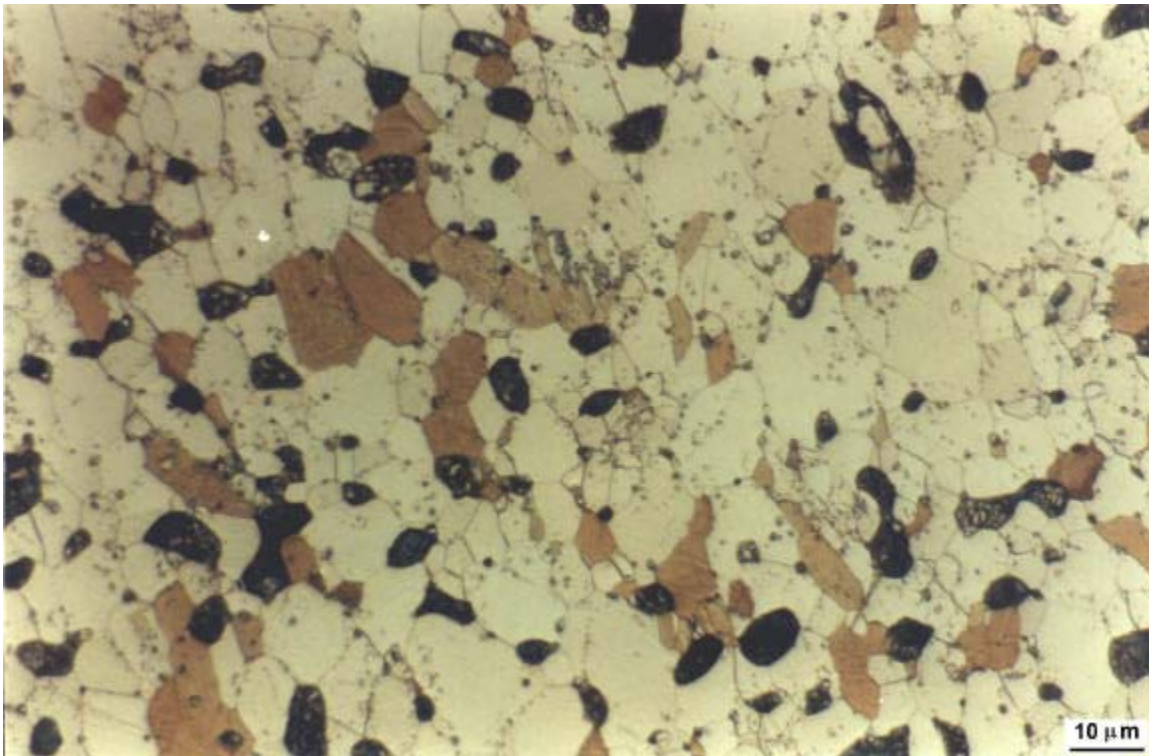


Figura 3.6 Amostra sinterizada e tratada a 850°C. Teor de Sm 35,2 % (descontando o Sm na forma de óxido Sm_2O_3 e carbeto SmCoC_2) $i_H > 25$ KOe. Em laranja, fase Sm_2Co_7 (ou constituinte V). Em cinza, SmCoC_2 . Ataque ácido crômico. Seção longitudinal ao eixo de fácil magnetização do ímã.

Tabela 3.1. Efeitos de ataques químicos nos microconstituintes e na microestrutura dos ímãs:

	Condição/Ataque				
	sem ataque	sem ataque, luz polarizada	ácido crômico	Nital	Nital levemente atacado, ou sob óleo (na objetiva)
matriz (1:5)	-		branco	alaranjado, azul escuro	branco
2:7 (V)	-		amarelo-alaranjado	azul-claro	amarelo-claro
2:17	-		branco	branco	branco
carbeto	cinza-claro	cinza-escuro	cinza	amarelo-limão	cinza-claro
óxidos	cinza-escuro	brilhante			
contornos de grão	-		bem definidos	pouco definidos	
domínios por efeito Kerr (sob luz polarizada)	-			revela (bom contraste na transversal)	

Tabela 3.2. Ataques indicados para cada finalidade:

Objetivo	Ataque
diferenciar Sm ₂ Co ₇ (ou V) da matriz	ácido crômico
diferenciar Sm ₂ Co ₁₇ da matriz	Nital
contornos de grão	ácido crômico
carbeto	ácido crômico, sem ataque, Nital
óxidos	sem ataque
observação de domínios magnéticos por efeito Kerr	Nital

4 Conclusões

Os seguintes parâmetros intrínsecos da fase SmCo₅ foram determinados: $\gamma \approx 120$ erg/cm³; $D_c \approx 2$ μ m; $\delta \approx 60$ Å. Os ímãs SmCo₅ apresentam, após sinterização e tratamento térmico, uma camada superficial com deficiência em Sm que deve ser removida para aumentar a coercividade. A eficácia de diferentes ataques químicos (Nital e Ácido Crômico) para revelar os diversos constituintes microestruturais e estrutura de domínios foi detalhadamente comentada.

Agradecimentos

MF de Campos agradece apoio FAPESP, proc. 00/03460-2 e 01/09122-4.

Referências

1. E. A. Nesbitt, J. H. Wernick, E. Corenzwit. J. Appl. Phys., v. 30, p. 365, 1959.
2. W. H. Hubbard, E. Adams, J. V. Gilfrich. J. Appl. Phys., v. 31, p. 368S, 1960.
3. K.H.J. Buschow, W.A.J.J. Velge. Z. angew. Phys. V.26, p. 157, 1969.
4. K.J. Strnat, G.I. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag. J. Appl. Phys., v. 38, p. 1001, 1967.
5. D.K. Das. IEEE Trans. Mag., v. MAG-5, p. 214, 1969.
6. M.G. Benz, D.L. Martin. J. Appl. Phys., v. 43, p. 3165, 1972.
7. M.F. de Campos, F.J.G. Landgraf, R. Machado, D. Rodrigues, S.A. Romero, A.C. Neiva, F.P. Missell. J. Alloys. Compd., v. 267, p. 257, 1998.
8. R.E. Cech. J. Metals, v. 26, p. 32 february, 1974.
9. M. F. de Campos. Relações entre composição química, microestrutura e propriedades magnéticas em ímãs sinterizados do tipo SmCo₅. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1995.
10. M. F. de Campos, F. J. G. Landgraf, N.H. Saito, S.A. Romero, A.C. Neiva, F.P. Missell, E. de Moraes, S. Gama, E.V. Obrucheve, B. V. Jalnin. J. Appl. Phys., v. 84, p. 368, 1998.
11. M. F. de Campos, F.J.G. Landgraf. In: Proc. of 16^o International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications. Sendai, Japan, p. 297-306, 2000.
12. T. Inoue, K. Goto, T. Sakurai, Jap. J. Appl. Phys. 22 (1983), p. L695.
13. J. D. Livingston, M. D. McConnel J. Appl. Phys. 43 (1972), p. 4756.
14. M. F. de Campos. O efeito do tamanho de grão na coercividade de ímãs sinterizados controlados por nucleação (NdFeB, SmCo₅). In: Congresso Brasileiro De Eletromagnetismo, 3, São Paulo, SP, 1998. Anais, p. 136-139.

SmCo₅ MAGNETS - PRESENT SITUATION¹

**Marcos Flávio de Campos²
Fernando José Gomes Landgraf³**

ABSTRACT

A succinct history of development of SmCo₅ magnets is presented, as well as the fabrication process employed nowadays for the commercial production of SmCo₅ magnets. Several intrinsic parameters of SmCo₅ phase were determined in this study: domain wall energy 120 erg/cm³, critical diameter for single domain particle size 2 μm and domain wall thickness 60 Å. The SmCo₅ magnets present a Samarium-depleted surface layer, which might be removed to increase coercivity. That damaged layer may attain thickness of the order 1-2 μm, and presents oxygen content 1000 ppm above that measured at the center of the magnet. The efficiency of different chemical etchings (Nital and Chromic Acid) to reveal microstructural constituents and domain structure was commented in detail. Nital is suggested for observation of magnetic domains by Kerr effect, while chromic acid is the most indicated to separate Sm₂Co₇ from the matrix SmCo₅.

Keywords: Magnets, Samarium-Cobalt, Magnetic Domains

e_mail: mfdcampo@uol.com.br

1) Article submitted for the 58° Annual Congress of ABM, July, 21 to 24, 2003, Rio de Janeiro RJ

2) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, cep 05508-900, São Paulo SP

3) Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo