

# Mikrostruktura in magnetne lastnosti zlitin v sistemu Sm-Fe-Ta

## Microstructure and Magnetic Properties of Sm-Fe-Ta Based Alloys

**B. Saje**, *Iskra-Magneti, Stegne 37, 61000 Ljubljana, Slovenija;*

*Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 61000 Ljubljana, Slovenija*

**S. Kobe-Beseničar, Z. Samardžija D. Kolar**, *Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 61000 Ljubljana, Slovenija*

**A.E.Platts, I.R.Harris**, *School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham, B 15 2TT, UK*

Z elektronsko mikroanalizo mikrostrukture in termomagnetno analizo so bile preiskane zlitine s sestavo  $Sm_2Fe_{17-x}Ta_x$  ( $0 < x < 2$ ). Opisan je postopek priprave  $Sm_2Fe_{17}$  faze, ki se uporablja za pripravo trdomagnetne spojine  $Sm_2Fe_{17}N_{3-y}$  v litem stanju z nizko vsebnostjo prostega mehkomagnetnega železa. Fazna modifikacija je bila dosežena z dodatkom 5 at% Ta, ki v nominalni sestavi  $Sm_2Fe_{17}$  zamenjuje železo. Tako dobljena zlitina je v litem stanju dvofazna in vsebuje  $Sm_2Fe_{17}$  fazo in Pauli paramagnetno  $TaFe_2$  heksagonalno Lavesovo fazo. Vsebnost preostalega prostega železa v liti strukturi se giblje okoli 0.5 ut.%, kar je bilo ugotovljeno z izotermalno magnetno analizo. S termomagnetno analizo vzorcev je bilo ugotovljeno, da obstaja območje trdne topnosti Ta v  $Sm_2Fe_{17}$  fazi, zaradi česar se Curiejeva temperatura te faze zviša.

*Ključne besede: Sm-Fe-Ta, zlitine trajnih magnetov, spojine redkih zemelj in prehodnih elementov, elektronska mikroanaliza*

*The microstructure and magnetic properties of  $Sm_2Fe_{17-x}Ta_x$  ( $0 < x < 2$ ) cast alloys were investigated by means of electron probe and thermomagnetic analysis. A process for obtaining the  $Sm_2Fe_{17}$  phase free of iron in the as-cast state is described. The method consists of adding 4 to 5 at.% of Ta in the melt. By this addition a two phase structure of the as-cast ingots consisting of  $Sm_2Fe_{17}$  phase and Pauli paramagnetic  $TaFe_2$  hexagonal Laves phase can be obtained. Approximately 0.5 wt.% of free iron in the cast ingot with 5 at.% of Ta addition was found by isothermal magnetic analysis. It was also shown that there is some solid solubility of Ta in the  $Sm_2Fe_{17}$  phase, which results in enhancement of the Curie temperature.*

*Key words: Sm-Fe-Ta, permanent magnets alloys, rare earths-transition metal compounds, electron probe microanalysis*

### 1 Uvod

Nitridi binarnih intermetalnih spojin redkih zemelj (R) in prehodnih elementov (M) so novi feromagnetni materiali, ki so se prvič pojavili v strokovni literaturi leta 1990<sup>1</sup>. Po mnenju strokovnjakov predstavljajo magnetne materiale bodočnosti, ker so njihove magnetne lastnosti enakovredne lastnostim spojine  $Nd_2Fe_{14}B$ , poleg tega pa imajo za 100 do 200°C višjo Curie-jevo temperaturo. To velja predvsem za spojino, kjer je redka zemlja Sm ( $Sm_2Fe_{17}N_x$ ,  $x = 0.3$ ), ki ima edina v seriji redkih zemelj preferenčni vektor magnetizacije v smeri c-osi romboedrične struk-

ture, kar je pogoj za doseganje visoke magnetokristalne anizotropije. Za primerjavo navajamo nekaj lastnih magnetnih lastnosti spojine  $Nd_2Fe_{14}B$  in  $Sm_2Fe_{17}N_x$  ( $Nd_2Fe_{14}B$ :  $T_c = 588$  K,  $M_s = 1.60$  T,  $H_a = 7.5$  T,  $(BH)_{max, teor.} = 509$  kJ/m<sup>3</sup>;  $Sm_2Fe_{17}N_x$ :  $T_c = 749$  K,  $M_s = 1.55$  T,  $H_a = 14$  T,  $(BH)_{max, teor.} = 472$  kJ/m<sup>3</sup>).

Izhodna binarna  $Sm_2Fe_{17}$  faza, ki se uporablja za pripravo nitrida, se tvori peritektično po reakciji  $L + Fe \rightarrow Sm_2Fe_{17}$ , kar je vedno povezano s prisotnostjo nezreagiranega prostega Fe in majhnega deleža  $SmFe_3$  ali  $SmFe_2$  faze v liti mikrostrukturi<sup>2</sup>. Predvsem prosto Fe kot mehkomagnetna

faza onemogoča doseganje optimalne trdomagnetne koercitivnosti, ki je pogoj za uporabo zlitine za permanentne magnete.

Eden od načinov znanih iz sistema Nd-Fe-B za doseganje monofazne zlitine ali pa zlitine, ki poleg osnovne trdomagnetne faze vključuje samo paramagnetne faze, ki ne reagirajo z razmagnetilnim poljem, je poleg homogenizacijskega žarenja in homogenizacije preko vmesne faze tudi fazna modifikacija z dodatkom legirnih elementov<sup>3,4</sup>. Z dodatkom tretjega elementa (iz skupine prehodnih elementov) lahko vplivamo na fazna ravnovesja tako, da se izognemo primarni tvorbi železa in pri tem poleg  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze dobimo v liti strukturi še eno od paramagnetnih faz. Dosedanje raziskave so se osredotočile na dodatek Ti in Nb<sup>5,6</sup>.

Titan tvori sicer antiferomagnetno intermediarno heksagonalno Lavesovo fazo  $\text{TiFe}_2$ , vendar z Neelovo temperaturo 272 K, kar pomeni, da bi bila pri sobni temperaturi uporabe v paramagnetnem stanju<sup>7</sup>. Raziskave vpliva Ti na fazna razmerja kažejo, da v ternernem sistemu Sm-Fe-Ti, fazi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{TiFe}_2$  ne kocksistira v termodinamičnem ravnovesju, ampak da so v liti mikrostrukturi vedno prisotne tudi ostale binarne ("kvaziternarne") feromagnetne faze. Poleg tega ne obstaja stehiometrična ternerna faza, ki bi tvorila nitrid primeren za permanentne magnete<sup>5</sup>.

Nb tvori Pauli paramagnetno heksagonalno intermediarno Lavesovo fazo  $\text{NbFe}_2$ <sup>7</sup>. Raziskave v sistemu Sm-Fe-Nb kažejo, da obstaja fazno ravnovesje med fazama  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{NbFe}_2$  tako, da je možno pripraviti lito mikrostrukturo brez prostega Fe ali ostalih feromagnetnih faz<sup>6</sup>. Tako pripravljena zlitina je brez dodatnega homogenizacijskega žarenja uporabna za pripravo nitrida.

Naše delo se je osredotočilo na pripravo lite mikrostrukture brez prisotnosti sekundarnih feromagnetnih faz s postopkom fazne modifikacije. Literaturni pregled je pokazal, da med prehodnimi elementi z železom tvorijo intermediarne Lavesove faze poleg Ti in Nb tudi Zr, Mo, Hf, W in Ta<sup>8</sup>. Literaturnih podatkov o vplivu teh elementov na fazna ravnotežja v sistemu Sm-Fe-M (M = prehodni element) ni.

Glede na to, da sta fazi  $\text{HfFe}_2$  in  $\text{ZrFe}_2$  feromagnetni in da se fazi  $\text{WFe}_2$  in  $\text{MoFe}_2$  ne formirata kongruentno<sup>8</sup>, ampak peritektoidno, smo za raziskavo izbrali Ta. Razlogi za to so bili naslednji:

- Ta tvori z železom Pauli paramagnetno intermediarno heksagonalno Lavesovo fazo<sup>7</sup>.
- preiskave v sistemu Sm-Fe-Nb kažejo, da obstaja termodinamsko ravnovesje med  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{NbFe}_2$ <sup>6</sup>.
- Nb in Ta tvorita izomorfen sistem s popolno topnostjo v celotnem koncentracijskem območju<sup>8</sup>.
- podobnost faznih diagramov Nb-Fe in Nb-Ta<sup>9</sup>.

Iz teh dejstev smo sklepali, da tudi v sistemu Sm-Fe-Ta obstaja koncentracijsko območje, v katerem sta  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{TaFe}_2$  fazi v termodinamskem ravnovesju. Tako bi bilo možno pripraviti lito mikrostrukturo brez prostega železa in/ali ostalih feromagnetnih faz, ki bi bila brez nadaljnjega homogenizacijskega žarenja pripravljena za nitriranje in s tem za tvorbo nitrida tipa  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3,x}$ .

## 2 Eksperimentalno delo

Zlitine nominalne sestave  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ta}_x$  ( $0 < x < 2$ , at. %) so bile pripravljene z obločnim pretaljevanjem vzorcev mase 2 g v inerti atmosferi Ar očiščenega s Ti-getterjem.

Za pripravo vzorcev smo uporabili čiste elemente in sicer Sm (99.9%, Johnson Matthey), Fe (99.9%, Ventron) in Ta (99.9%, Plansee). Nominalni sestavi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ta}_x$  ( $0 < x < 2$ ) smo dodali predhodno določen prebitok Sm za kompenzacijo izgub z odparevanjem. Vzorci so bili v obločni peči pretaljeni štirikrat, s čimer smo zagotovili mikro in makro homogenost porazdelitve konstituent v pripravljene zlitini.

Mikrostrukturo smo analizirali na vrstičnem elektronskem mikroskopu (JEOL JXA 840 A SEM/EPMA). Sestava prisotnih faz v zlitini je bila določena z EDX in WDX kvantitativno elektronsko mikroanalizo.

Termomagnetna analiza je bila izvedena z občutljivim magnetometrom-susceptometrom (Manics DSM8, občutljivost reda velikosti  $10^{-9}$  emu/g) v vakuumu in temperaturnem območju od 300 do 1000 K pri konstantnem magnetnem polju jakosti 2 kOe.

Izotermalna magnetna analiza je potekala v vakuumu pri konstantni temperaturi 550 K v območju jakosti magnetnega polja od 0 do 15 kOe.

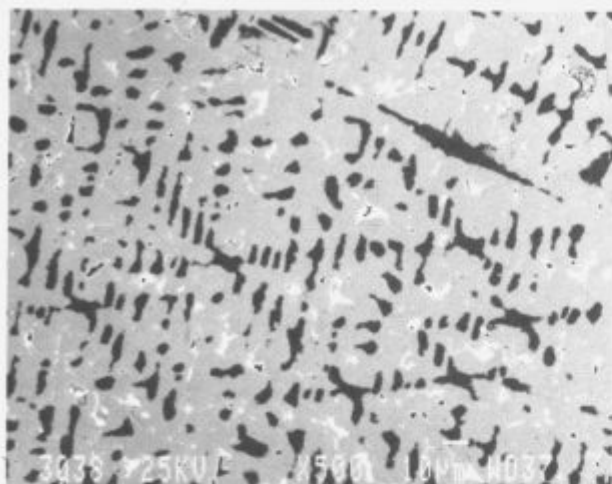
## 3 Rezultati in diskusija

Primerjava posnetkov mikrostruktur in analiza faz prisotnih v mikrostrukturi vzorcev je pokazala, da se delež faz in njihova sestava spreminja v odvisnosti od vsebnosti Ta v nominalni sestavi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ta}_x$ . Na **sliki 1** je prikazana mikrostruktura zlitine brez dodatka tantalata z nominalno sestavo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .

Morfologija mikrostrukture je tipična za lito stanje stehiometrične sestave z dendriti primarno kristaliziranega železa, ki so obdani s peritektično tvorjeno  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazo in z deležem s Sm bogate faze, ki je bila z WDX analizo identificirana kot  $\text{SmFe}_3$  faza. Ugotovitve so v skladu z dejstvom<sup>2</sup>, da je tvorba  $\text{SmFe}_3$  faze (ki bi jo glede na fazni diagram pri ravnotežnem ohlajanju pričakovali) zaradi hitrega ohlajanja zavrti zaradi neugodnih kinetičnih pogojev.

Mikrostruktorna analiza (podprta z ugotovitvami termomagnetne analize) je tudi pokazala, da se delež prostega železa in s Sm bogatih faz z naraščajočo vsebnostjo tantalata manjša (**slika 2**). Kvantitativna WDX analiza je potrdila, da dendriti železa vsebujejo do 0.5 at % Ta, kar je v skladu s faznim diagramom Ta-Fe<sup>9</sup>.

Z EDX in WDX analizo je bilo ugotovljeno, da je mikrostruktura vzorca nominalne sestave s 5 at % Ta sestavljena iz dveh faz (**slika 3**). Fazi sta bili identificirani kot  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{TaFe}_2$ . Glede na relativno veliko vsebnost heksagonalne  $\text{TaFe}_2$  faze in njeno dendritsko morfologijo je najverjetneje optimalna vsebnost Ta za pripravo dvofazne izhodne zlitine za nitriranje nižja kot 5 at % Ta.



**Slika 1:** Mikrostruktura  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  litine ki prikazuje dendrite primarnega železa (črno),  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazo (sivo) in  $\text{SmFe}_2$  fazo (belo).  
**Figure 1:** An SEM micrograph (SE/BSE Comp. Image) of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -as-cast alloy showing dendrites of primary Fe (dark),  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (grey) and  $\text{SmFe}_2$  (white) phases.



**Slika 3:** Mikrostruktura Sm-Fe-Ta litine s 5 at.% Ta, ki prikazuje  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (sivo) in  $\text{TaFe}_2$  (belo) fazo.  
**Figure 3:** An SEM micrograph (SE/BSE Comp. Image) of the cast Sm-Fe-Ta alloy with 5 at.% of Ta showing  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (grey) and  $\text{TaFe}_2$  (white) phases.



**Slika 2:** Mikrostruktura Sm-Fe-Ta litine z 2 at.% Ta, ki prikazuje  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazo (sivo), dendrite primarnega železa (črno) in  $\text{SmFe}_2$  fazo (belo).  
**Figure 2:** An SEM micrograph (SE/BSE Comp. Image) of the cast Sm-Fe-Ta alloy with 2 at.% of Ta showing  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (grey), Fe (dark), and  $\text{SmFe}_2$  (white) phases.

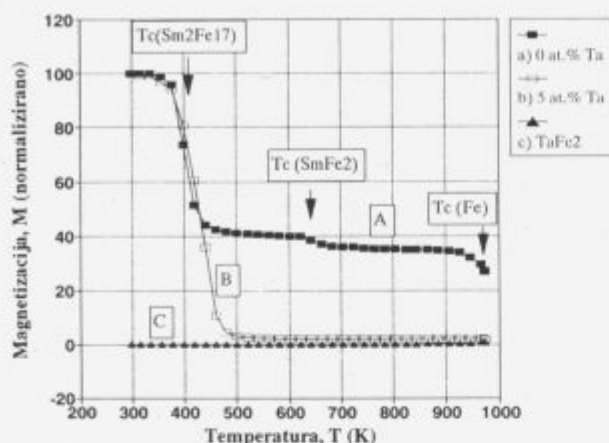
Za kvalitativno potrditev prisotnosti posameznih faz v liti mikrostrukturi je bila dodatno uporabljena termomagnetna analiza za določanje Curiejeve temperature feromagnetnih faz v vzorcu.

Razlika med vzorcem z nominalno sestavo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in vzorcem s 5 at.% Ta je razvidna s slike 4. Na krivulji  $M = f(T)$  vzorca brez Ta (slika 4.a) so karakteristična tri kolena, ki ustrezajo Curiejevim temperaturam  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ,

$\text{SmFe}_2$  in Fe faze. Na krivulji, ki predstavlja termomagnetno analizo vzorca s 5 at.% tantalata (slika 4.b) lahko opazimo samo koleno, ki ustreza Curiejevi temperaturi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze. Kot je bilo pričakovati, je termomagnetna analiza  $\text{TaFe}_2$  faze (slika 4.c) potrdila paramagnetno naravo intermediarne spojine.

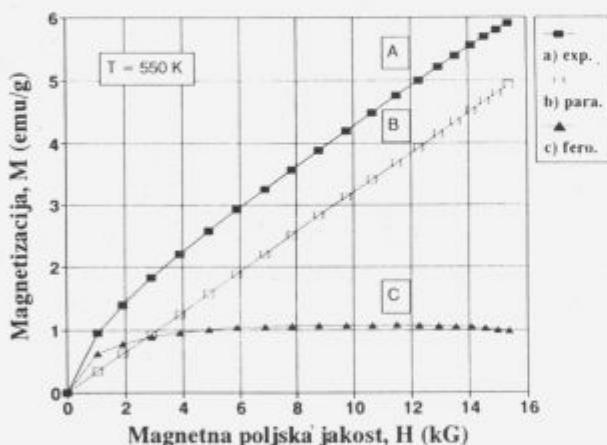
Iz slike 4 je tudi razvidno, da pri vzorcu s 5 at.% Ta pri temperaturah višjih od Curiejeve temperature  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze ni bilo doseženo popolno paramagnetno stanje zlitine glede na primerjavo z meritvijo  $\text{TaFe}_2$  spojine. Zato smo za kvantitativno analizo preostalega prostega železa ali železovih precipitativ, ki bi zaradi nehomogene porazdelitve kot posledice neravnostnega ohlajanja še lahko bili prisotni v zlitini, uporabili izotermično magnetno analizo. Princip meritve izhaja iz metode, ki sta jo utemeljila Honda<sup>10</sup> in Owen<sup>11</sup> za določanje feromagnetnih nečistoč v paramagnetnih vzorcih, v sistemih redke zemlje-prehodne kovine pa jo je uporabil Liu s sodelavci<sup>12</sup>.

Na sliki 5 je prikazana tipična  $M = f(H)$  krivulja litine s 5 at.% Ta pri temperaturi 550 K. Temperatura, pri kateri je meritev potekala, je nad Curiejevo temperaturo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze, tako da je njen prispevek k celotni izmerjeni magnetizaciji vzorca paramagneten. Za izračun vsebnosti preostalega prostega železa ali železovih precipitativ v merjeni zlitini smo ločili feromagneten (slika 5.c) in paramagneten (slika 5.b) prispevek k izmerjeni magnetizaciji vzorca (slika 5.a) s predpostavko, da so prosto železo oz. železovi precipitativi dovolj veliki, da z magnetnim poljem ne interagirajo superparamagnetno, da so pri jakostih magnetnega polja nad 8 kG magnetno nasičeni in da je glede na majhno topnost Ta v Fe (0.5 at%) njihova magnetizacija približno enaka magnetizaciji čistega železa.



Slika 4: Normalizirane termomagnetne krivulje za a) litino  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , b) litino Sm-Fe-Ta s 5 at.% Ta in c) litino  $\text{TaFe}_2$

Figure 4: Normalized thermomagnetic curves for a) as-cast Ta free  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy, b) as-cast Sm-Fe-Ta alloy with 5 at.% of Ta and c)  $\text{TaFe}_2$  as-cast alloy.



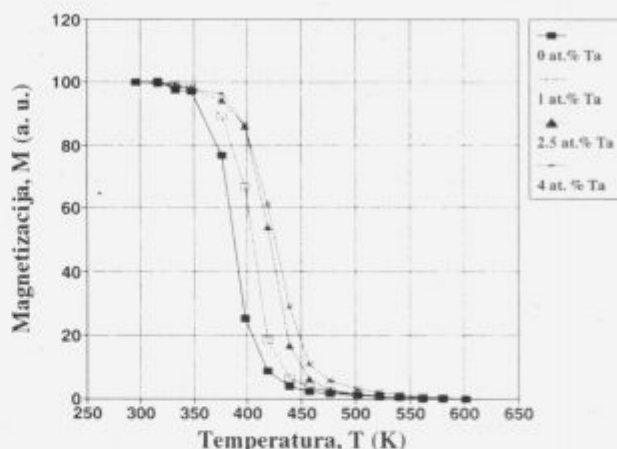
Slika 5: Magnetizacija Sm-Fe-Ta litine s 5 at.% Ta v odvisnosti od jakosti magnetnega polja pri 550 K. Krivulje predstavljajo a) izmerjeno magnetizacijo vzorca, b) paramagnetni prispevek, c) feromagnetni prispevek.

Figure 5: Magnetization as a function of applied field of the as-cast Sm-Fe-Ta alloy with 5 at.% of Ta measured at 550 K. The curves shown represent a) measured magnetization of the sample, b) paramagnetic contribution, c) ferromagnetic contribution.

Feromagnetni prispevek k izmerjeni magnetizaciji vzorca znaša 1.04 emu/g. Izračun je pokazal (pri upoštevanju magnetizacije čistega železa pri temperaturi 550 K, ki je 208 emu/g<sup>13</sup>), da je preostalega železa v zlitini s 5 at.% Ta 0.5 ut%. Glede na to, da železo topi 0.5 at.% Ta s čimer se nasičena magnetizacija zmanjša, je najverjetneje, da je celotna vsebnost prostega železa v vzorcu še nižja.

Termomagnetna analiza je pokazala tudi naraščanje Curiejeve temperature v odvisnosti od naraščanja vsebnosti

Ta v  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazi, kar je razvidno iz slike 6. Rezultat nakazuje, da obstaja določena trdna topnost Ta tudi v  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazi, ki vpliva na spremembo Fe-Fe medatomskih razdalj, kar zaradi vpliva na Fe-Fe izmenjalno interakcijo oziroma Fe-Fe koeficient molekularnega polja ( $n_{FF}$ ), vodi k povečanju Curiejeve temperature  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze.



Slika 6: Termomagnetne krivulje normalizirane glede na Curiejevo temperaturo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze za Sm-Fe-Ta litine z a) 0, b) 1 in c) 2.5 at.% Ta.

Figure 6: Thermomagnetic curves normalized with respect to  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  phase for as-cast Sm-Fe-Ta alloys with a) 0, b) 1, c) 2.5 and d) 4 at.% of Ta

#### 4 Sklepi

Opisan je postopek za pripravo zlitine, ki v litem stanju poleg  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze primerne za pripravo trdomagnetne spojine  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ , vsebuje samo še Pauli paramagnetno  $\text{TaFe}_2$  heksagonalno Lavesovo fazo. Modifikacija strjevanja je bila dosežena z dodatkom 5 at.% tantalata, ki v nominalni sestavi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  zamenjuje železo. Z izotermično magnetno analizo je bilo pokazano, da je vsebnost železa in ostalih potencialnih mehkomagnetnih faz, ki so posledica nehomogenosti, nižja od 0.5 ut. %.

Pokazali smo tudi, da dodatek Ta v zlitini zaradi določene trdne topnosti povzroči naraščanje Curiejeve temperature  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze.

#### 5 Literatura

- Coey, J.M.D., Sun, H., *J. Mag. Mag. Mat.* 87, (1990), L251.
- Buschow, K.H.J., *J. Less Comm. Met.*, 25, (1971), 131.
- Zhang, X., Ph. D. Thesis, University of Birmingham,

(1992).

- <sup>4</sup> Liu, W.L., Liang, Y.L., Ma, B.M., Bounds, C.O., IEEE Trans. Magn., 28, (1992), 2154.
- <sup>5</sup> Reinsch, B., Grieb, B., Henig, E.T., Petzow, G., IEEE Trans. Magn., 28, (1992), 2832.
- <sup>6</sup> Platts, A.E., Harris, I.R., Coey, J.M.D., J. Alloys Comp., 185, (1992), 251.
- <sup>7</sup> Ikeda, K., Nakamichi, T., J. Phys. Soc. Jap., 39, (1975), 963.
- <sup>8</sup> Massalski, T., Binary Alloy Phase Diagrams, ASM Int., Materials Park, Ohio, (1990).
- <sup>9</sup> Kubaschewski, O., Iron-Binary Phase Diagrams, Springer, Berlin, (1982).
- <sup>10</sup> Honda, K., Ann. Physik, 32, (1910), 1027.
- <sup>11</sup> Owen, M., Ann. Physik, 37, (1912), 657.
- <sup>12</sup> L. Yi et al, Proc. 12 th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Canberra, July 1992, 360.
- <sup>13</sup> Gmelins, Handbuch der Anorganischen Chemie, Nr.:59, Magnetische Werkstoffe, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.