



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**TEXTURA CRISTALOGRÁFICA E AVALIAÇÃO DE
DOMÍNIOS MAGNÉTICOS EM ÍMÃS DE PrFeB**

ANGELA REGINA MATTOS DE CASTRO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. Nelson B. de Lima**

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TEXTURA CRISTALOGRÁFICA E AVALIAÇÃO DE
DOMÍNIOS MAGNÉTICOS EM ÍMÃS DE PrFeB

ANGELA REGINA MATTOS DE CASTRO



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Aplicações

Orientador: **Dr. Nelson B. de Lima**

São Paulo

2001

Ao

Antonio Carlos

Marcus Vinicius

Antonio Adolfo

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. *Nelson B. de Lima* pela seriedade e dedicação profissional com que orientou o presente trabalho, pela amizade demonstrada em todos os momentos, pela paciência, compreensão e enorme incentivo para que o mesmo se concretizasse. Com carinho, os meus sinceros agradecimentos.

Ao Dr. *Rubens Nunes de Faria Junior* a minha gratidão pela orientação, incentivo e ao seu espírito de companheirismo e amizade pela cessão dos ímãs estudados neste trabalho.

Ao Dr. *Ivan de Aquino Viana* pela sua amizade e coragem.

Ao Dr. *Kengo Imakuma* pelo incentivo e estímulo demonstrado em todas as fases deste trabalho.

À Física *Marilene Morelli Serna* pela amizade, apoio, carinho e extrema dedicação com que se empenhou para que boa parte deste trabalho fosse realizado.

Ao Físico *Eguiberto Galego* pela sua amizade e valiosa cooperação na confecção dos programas computacionais necessários a este trabalho.

Ao Dr. *Fernando J. G. Landgraf* por estar presente durante a realização deste trabalho, incentivando-me nos momentos difíceis e contribuindo com valiosas sugestões. Agradeço pelo interesse demonstrado e pela amizade .

Ao *Vicente Izabel dos Santos* agradeço pelo seu profissionalismo e competência na preparação metalográfica dos ímãs.

Ao Dr. *Antonio Augusto Couto* agradeço a cooperação na operação do microscópio ótico e também pela sua amizade e perseverança na obtenção das imagens dos domínios magnéticos que ilustram este trabalho.

Ao *Celso Vieira de Moraes* agradeço pela amizade e profissionalismo nas análises por microscopia eletrônica de varredura.

Ao MSc. *Hidetoshi Takiishi* pela amizade, cooperação e valiosas discussões.

Ao *Glauson A. F. Machado, Dileusa Alves S. Galissi e Mariano Castagnet* pela amizade e colaboração demonstradas.

À *Elsa Papp P. da Silva* pela paciência, carinho, amizade e estímulo.

Aos meus pais, *José e Áurea*, por terem propiciado a minha formação moral e profissional.

À *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)* pelo parcial apoio financeiro concedido a este trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	x
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Objetivos	5
1.3 Contribuições Originais	6
2 MAGNETISMO E MATERIAIS MAGNÉTICOS	7
2.1 Fundamentos teóricos	7
2.1.1 Histórico	7
2.1.2 Tipos de Magnetismo	10
2.1.3 Unidades Magnéticas	13
2.1.4 Curvas de Magnetização e Ciclo de Histerese	14
2.1.5 Anisotropias Magnéticas	17
2.2 Domínios Magnéticos	19
2.3 Ímãs Permanentes de PrFeB	23
2.3.1 Estrutura Cristalina	23
2.3.2 Diagrama de Fases do Sistema Pr-Fe-B	24
2.3.3 Processo de Decrepitação por Hidrogênio	25
2.3.3.1 Efeito da absorção/dessorção do hidrogênio	28

2.3.3.2	<i>Efeito do tempo de moagem</i>	30
2.3.3.3	<i>Efeito do tratamento térmico</i>	31
2.3.4	<i>Microestrutura em ímãs de PrFeB</i>	34
3	TEXTURA CRISTALOGRÁFICA	38
3.1	<i>Difração de raios X</i>	39
3.1.1	<i>Estrutura cristalina</i>	40
3.1.2	<i>Lei de Bragg</i>	42
3.1.3	<i>Difratômetro de raios X</i>	43
3.1.4	<i>Análise por difração de raios X</i>	46
3.2	<i>Orientação cristalográfica</i>	48
3.2.1	<i>Figuras de pólo</i>	51
3.2.1.1	<i>Método de transmissão</i>	53
3.2.1.2	<i>Método de reflexão de Schulz</i>	54
3.2.2	<i>Avaliação da textura</i>	57
3.3	<i>Orientação magnética</i>	64
4	MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.1	<i>Codificação das amostras</i>	70
4.2	<i>Obtenção e propriedades magnéticas dos ímãs de PrFeB</i>	71
4.2.1	<i>Série HD</i>	72
4.2.2	<i>Série PD</i>	73
4.2.3	<i>Série TD</i>	74
4.3	<i>Formato e esquema de corte das amostras</i>	76
4.4	<i>Caracterização cristalográfica</i>	78
4.5	<i>Caracterização microestrutural</i>	81
4.5.1	<i>Microscopia ótica</i>	81

4.5.2	<i>Microscopia eletrônica por varredura</i>	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.1	<i>Orientação cristalográfica</i>	84
5.1.1	<i>Figuras de pólo</i>	96
5.1.2	<i>Curvas de intensidade normalizada</i>	108
5.1.3	<i>Fração magnética por figuras de pólo</i>	126
5.2	<i>Análise Microestrutural</i>	135
5.3	<i>Orientação magnética</i>	141
6	CONCLUSÕES	150
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – Aplicações dos ímãs permanentes	3
FIGURA 2 – Produto energético máximo para diferentes ímãs	9
FIGURA 3 – Curva de Magnetização e Ciclo de Histerese para um material permanente	15
FIGURA 4 – Curvas de Magnetização para um cristal de ferro	18
FIGURA 5 – Modificações na estrutura de domínios sob magnetização	21
FIGURA 6 – Estrutura cristalina apresentada pelo $Pr_2Fe_{14}B$	23
FIGURA 7 – Diagrama de fases para o sistema Pr-Fe-B	24
FIGURA 8 – Fluxograma de obtenção dos ímãs de PrFeB via processo HD ... indicado na Figura	27
FIGURA 9 – Microestrutura de um ímã ideal	34
FIGURA 10 – Sistema de coordenadas do cristal em relação ao sistema de coordenadas da amostra	50
FIGURA 11 – Projeção estereográfica de um cristal com simetria cúbica ...	52
FIGURA 12 – Carta de Wulff com intervalos de 2°	53

FIGURA 13 – Geometria utilizada no método de reflexão de Schulz	55
FIGURA 14 – Padrões de domínios observados para o $Nd_2Fe_{14}B$	66
FIGURA 15 – Fluxograma para obtenção do material PD	73
FIGURA 16 – Fluxograma para obtenção do material TD	75
FIGURA 17 – Esquema de corte das amostras	77
FIGURA 18 – Espectro de raios X para a liga $Pr_{16}Fe_{76}B_8$	85
FIGURA 19 – Difrátogramas de raios X para as amostras da série HD : HD18 , HD18A , HD27 e HD27A	87
FIGURA 20 – Difrátogramas de raios X para as amostras da série HD : HD36 , HD36A , HD45 e HD45A	88
FIGURA 21 – Difrátogramas de raios X para as amostras PD18 , PD18A , TD18 e TD18A	89
FIGURA 22 – Relação entre as intensidades observada e relativa em função do ângulo φ	91
FIGURA 23 – Esquema representativo da distribuição de orientações dos planos (hkl) em relação ao plano (00l)	92
FIGURA 24 – Relação entre as intensidades calculada e observada para os planos (006) e (105)	95
FIGURA 25 – Figuras de pólo (004) e (105) para a amostra HD9	96

- FIGURA 26 – Figuras de pólo dos planos cristalográficos (004) e (105) para as amostras HD18 e HD18A 97**
- FIGURA 27 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD27 98**
- FIGURA 28 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD27A 99**
- FIGURA 29 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD36 100**
- FIGURA 30 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD36A 101**
- FIGURA 31 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD45 102**
- FIGURA 32 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD45A 103**
- FIGURA 33 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra PD18 104**
- FIGURA 34 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra PD18A 105**
- FIGURA 35 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra TD18 106**
- FIGURA 36 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra TD18A 107**

FIGURA 37 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras da série HD	109
FIGURA 38 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras da série HD	110
FIGURA 39 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras das séries HD , PD e TD	115
FIGURA 40 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras das séries HD , PD e TD	116
FIGURA 41 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras moídas por 64,8 ks	118
FIGURA 42 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras moídas por 64,8 ks	119
FIGURA 43 – Dependência da remanência em função de $\langle \cos\theta \rangle$	121
FIGURA 44 – Dependência da remanência em função de L_{105}	124
FIGURA 45 – Variação do $\langle \cos\theta \rangle$ em função do tempo de moagem para os ímãs da série HD	125
FIGURA 46 – Variação da remanência com o grau de orientação para os ímãs de PrFeB	128
FIGURA 47 – Variação da coercividade e fração volumétrica da fase matriz em função do tempo de moagem para os ímãs HD	129

- FIGURA 48 – Variação dos parâmetros c e N em função do grau de orientação para os ímãs da série HD 132**
- FIGURA 49 – Variação da coercividade intrínseca em função do grau de orientação para os ímãs de PrFeB 133**
- FIGURA 50 – Aspecto microestrutural do ímã HD9 moído por 32,4 ks 136**
- FIGURA 51 – Aspecto microestrutural do ímã HD45 moído por 162,0 ks indicado na Figura 137**
- FIGURA 52 – Microestrutura obtida por MEV para o ímã HD45A indicando as fases presentes ϕ , η , ρ e rica em Pr 139**
- FIGURA 53 – Microestrutura típica obtida por MEV para o ímã sinterizado PD18 140**
- FIGURA 54 – Aspecto geral da morfologia apresentada pelo ímã TD18 140**
- FIGURA 55 – Histograma obtido pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD9 142**
- FIGURA 56 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD9 143**
- FIGURA 57 – Histograma obtido pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD27 143**
- FIGURA 58 – Histograma obtido pela técnica Kerr para o ímã sinterizado e tratado termicamente HD27A 144**

FIGURA 59 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD27	144
FIGURA 60 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD27A	145
FIGURA 61 – Histograma obtido pela técnica Kerr para o ímã HD45	145
FIGURA 62 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD45	146
FIGURA 63 – Histograma obtido pela técnica Kerr para o ímã sinterizado e tratado termicamente HD45A	146
FIGURA 64 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD45A	147

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – Conversão de unidades magnéticas	13
TABELA 2 – Parâmetros cristalográficos para a rede tetragonal	42
TABELA 3 – Composição da liga Pr - Fe - B	71
TABELA 4 – Propriedades magnéticas dos ímãs de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$	72
TABELA 5 – Propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs PD	74
TABELA 6 – Propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs TD	76
TABELA 7 – Variação das intensidades com o ângulo φ	90
TABELA 8 – Razão de intensidades entre os planos (006) e (105) perpendiculares a direção de magnetização	94
TABELA 9 – Comparação dos valores calculado e observado para L_{105}...	123
TABELA 10 – Estimativa do teor de fase magnética para o $Pr_{16}Fe_{76}B_8$	127
TABELA 11 – Grau de orientação e propriedades magnéticas para os ímãs das séries HD , PD e TD	134

TABELA 12 – Composição química das fases presentes obtidas por EDX para os ímãs de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ 138

TABELA 13 – Fração magnética para o $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ calculada por figuras de pólo , domínios magnéticos e área 149

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>Símbolos e/ou Abreviaturas</i>	<i>Denominação</i>
RE – Fe - B	- Imãs de terras raras – ferro - boro
Nd – Fe - B	- Imãs de neodímio – ferro - boro
Pr – Fe - B	- Imãs de praseodímio – ferro - boro
HD	- Processo de decrepitação por hidrogênio
DRX	- Difração de raios X
MO	- Microscopia ótica
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
EDX	- Espectrometria de energia dispersiva de raios X
WDX	- Espectrometria de comprimento de onda de raios X
χ	- Susceptibilidade magnética
M	- Magnetização
H	- Campo magnético (A/m)
T _c	- Temperatura de Curie (°C)
B	- Indução magnética (T)
M _s	- Magnetização de saturação
$\mu_0 iH_c$	- Coercividade intrínseca (T)
$\mu_0 bH_c$	- Coercividade indutiva (T)
Br	- Remanência magnética (T)
(BH) _{max}	- Produto de energia máximo (kJ/m ³)
H _A	- Anisotropia magnetocristalina
K ₁	- Constante de anisotropia magnetocristalina de 1º ordem
K ₂	- Constante de anisotropia magnetocristalina de 2º ordem

<i>Símbolos e/ou Abreviaturas</i>	<i>Denominação</i>
ϕ	- Fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
η	- Fase rica em boro $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$
λ	- Comprimento de onda
K_{edge}	- Coeficiente de absorção limite
x, y, z	- Eixos cristalográficos
α, β, γ	- Ângulos entre os eixos cristalográficos
hkl	- Índices de Miller
d_{hkl}	- Distância interplanar
(hkl)	- Plano hkl
$\{hkl\}$	- Família de planos hkl
$[uvw]$	- Direção uvw
$\langle uvw \rangle$	- Família de direção uvw
θ	- Ângulo de Bragg
RD	- Direção de laminação
TD	- Direção transversal à direção de laminação
ND	- Direção normal à superfície da chapa
ODF	- Função distribuição de orientação
P_{hkl}	- Figuras de pólo hkl
$f(g)$	- Função distribuição de orientação, ODF
α, β, γ	- Designam ângulos de movimentação do goniômetro
W_{50}	- Indicador de textura
σ	- Desvio padrão, indicador de textura
$\langle \cos\theta \rangle$	- Grau de orientação
L_{105}	- Indicador de textura, distribuição Lorentziana
f	- Fração Magnética
Is	- Polarização espontânea

TEXTURA CRYSTALOGRAFICA E AVALIAÇÃO DE DOMÍNIOS MAGNÉTICOS EM ÍMÃS DE PrFeB

ANGELA REGINA MATTOS DE CASTRO

RESUMO

Ímãs de PrFeB com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD) são objeto de estudo neste trabalho. Vários parâmetros de processo foram investigados tais como, tempo de moagem, tratamento térmico e a remoção parcial e total do hidrogênio que foram correlacionados com a orientação cristalográfica dos grãos da fase matriz. Devido à ausência de reorientação dos spins em baixas temperaturas, os ímãs à base de praseodímio podem ser utilizados em conjunto com os supercondutores. Estes ímãs possuem maiores campos de anisotropia magnetocristalina quando comparados com os ímãs à base de neodímio, havendo a possibilidade de apresentar superior coercividade intrínseca. Estes fatores, tornam os ímãs de PrFeB mais atrativos para aplicações quando o uso em baixas temperaturas é requerido. Análises de figuras de pólo (004) e (105), evolução do grau de alinhamento cristalográfico, determinação e quantificação das fases magnéticas presentes em cada ímã estudado são apresentados como resultado do emprego da técnica de difração de raios X. As técnicas de microscopias ótica e eletrônica de varredura são utilizadas para a avaliação das fases presentes e para a observação e quantificação dos domínios magnéticos, permitindo a verificação da orientação magnética como forma de complementação do trabalho. Pretende-se, neste trabalho, contribuir para um melhor entendimento entre as relações apresentadas no processamento, propriedades magnéticas e alinhamento cristalográfico dos ímãs de PrFeB haja vista, não haver resultados conclusivos na literatura sobre este tema.

CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE AND EVALUATION OF MAGNETIC DOMAINS ON PrFeB PERMANENT MAGNETS

ANGELA REGINA MATTOS DE CASTRO

ABSTRACT

Sintered $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ permanent magnets prepared using the hydrogen decrepitation process have been studied in the present study. Various processing parameters have been changed, namely: milling time of the decrepitated alloy, partially or totally desorption of hydrogen prior milling and post-sintering heat treatment. Their effects on the crystallographic alignment of the matrix phase grains have been studied by X-ray diffraction. Pr-based magnets exhibit no conical spin reorientation down to liquid helium temperatures and could be used in conjunction with YBCO superconductors. They have a higher magnetocrystalline anisotropy field compared with that of Nd-based magnets, with the possibility of achieving superior intrinsic coercivity. All these factors make Pr-based magnets attractive for applications over a wide temperature range, particularly at low temperatures. Pole figures (004) and (105), degree of crystallographic alignment, determination and quantification of the magnetic phase present in the magnets are presented as a result of the utilization of the X-ray diffraction technique. Optical and scanning electron microscopy have been employed in an observation and evaluation of the phases present in these magnets and also for quantification of the magnetic domains. These techniques allowed to complement the present investigation of magnetic orientation. Since no conclusive studies have been presented in the literature, the aim of the present work was to contribute to a further understanding of the relations between magnetic properties of permanent magnets and crystallographic alignment of the magnetically hard matrix grains.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Na Grécia Antiga, a descoberta de um minério natural de ferro, o lodestone, deu início ao conhecimento e ao desenvolvimento das propriedades magnéticas dos ímãs permanentes. A capacidade da magnetita em atrair partículas de ferro foi observada pela primeira vez e a este fenômeno foi dado o nome de Magnetismo, palavra derivada de um termo grego para Magnésia, uma região onde existiam os maiores depósitos de magnetita no mundo antigo.

O uso precursor deste magneto ou ímã natural foi em agulhas para bússolas inventadas na China, em torno de 1200 D.C., para uso em navegação fato que impulsionou as viagens e descobertas dos antigos navegadores.

Os primeiros estudos científicos sistemáticos deste fenômeno foram reportados pelo Dr. William Gilbert, médico da Rainha Elizabeth I, em 1600. Em seu famoso livro “De Magnet” ele discutiu as propriedades de atração e repulsão que ocorriam entre determinados materiais. Entretanto, os grandes avanços nesta área somente ocorreram no século passado onde outros materiais substituíram a magnetita com melhores características magnéticas.

As duas últimas décadas do século XX foram marcadas pela descoberta dos ímãs de REFeB (terras raras-ferro-boro) impulsionadas pela crise do cobalto (1979 –1981). A produção e a aplicação de compostos de terras raras – cobalto foi afetada nesta época e, pesquisas com materiais alternativos foram intensificadas. O resultado obtido foi a descoberta dos ímãs permanentes de

neodímio – ferro – boro (NdFeB) preparados pela técnica de metalurgia do pó e com utilização em várias aplicações comerciais.

A seu favor, tinha vantagens em apresentar melhores propriedades magnéticas que seus antecessores, em temperatura ambiente, além de não apresentar restrições quanto ao fornecimento de matéria-prima, visto ser o neodímio mais abundante que o samário e o ferro mais barato que o cobalto. As principais limitações desta liga são a baixa temperatura de Curie ($T_c = 313 \text{ }^\circ\text{C}$), o baixo coeficiente de temperatura da coercividade e a baixa resistência à corrosão.

Devido a estas limitações, estudos foram conduzidos no sentido de substituir o neodímio por praseodímio, com o surgimento das ligas de praseodímio – ferro – boro (PrFeB). Praseodímio e neodímio são similares no estado elementar e em compostos do tipo $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

O desenvolvimento de ímãs permanentes à base de terras raras do tipo $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tem sido intensamente pesquisado no sentido de maximizar as suas propriedades magnéticas. Neste aspecto, aumentou o interesse em desenvolver ímãs de PrFeB que, devido à ausência de reorientação dos spins em baixas temperaturas, apresentam melhores características magnéticas quando comparados com os ímãs de NdFeB. Além disso, os ímãs de PrFeB são preferidos nos estudos de mecanismos de coercividade por razões práticas visto que a constante de anisotropia magnetocristalina de 2ª ordem (K_2) pode ser desprezada levando a simplificações sempre desejadas neste tipo de estudo.

Magnetos de $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tem larga aplicação industrial sempre que haja necessidade na utilização de peças miniaturizadas como, por exemplo, na fabricação de relógios analógicos, microfones, alto-falantes, servo motores, em instrumentação e detecção eletrônica (radares). Além disso, são empregados em aplicações aeroespaciais, giroscópios, suporte magnético para ultracentrífugas,

sistemas magnéticos em física nuclear e em telecomunicações e também na indústria automobilística.

Fastenau & Loenen (1996) indicam que a maior parte da produção mundial de ímãs sinterizados de $RE_2Fe_{14}B$ está centralizada no Japão (77%), seguido pelo Estados Unidos (12%), Europa (8%) e China (3%). A produção destes ímãs está direcionada, predominantemente, somente para a aplicação como VCM (“voice coil motors”), que são dispositivos utilizados para o deslocamento linear das cabeças de leitura de discos rígidos de computadores. A demanda de uso nesta aplicação está estimada em cerca de 60% da produção total. Estes valores estão de acordo com Campbell (1998) que indica que o mercado de VCM consome cerca de 57% da produção mundial, ficando o restante dividido entre os motores (17%), equipamentos utilizados em ressonância magnética por imagem, MRI, (11%), dispositivos acústicos (5%) e demais utilizações (10%) conforme apresentado na Figura 1.

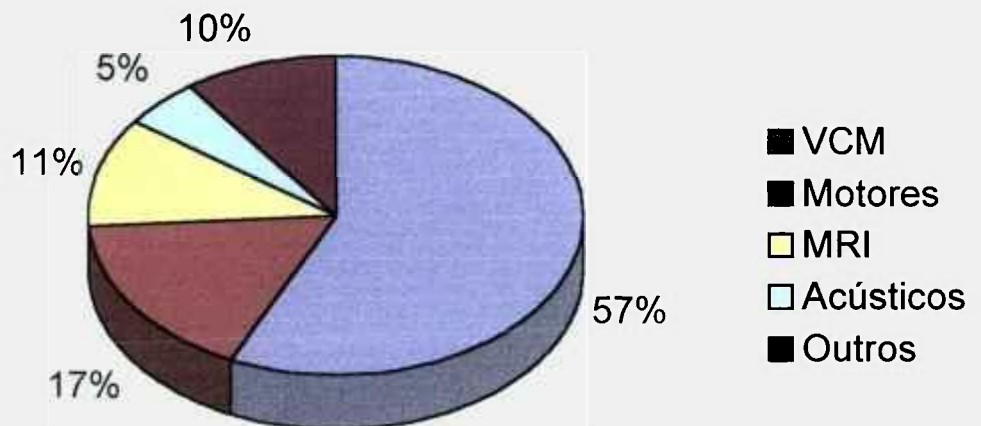


Figura 1 – Aplicações dos ímãs permanentes .

Os materiais magnéticos têm maior uso comercial como ímãs permanentes quando os momentos magnéticos apresentam uma forte preferência para se alinhar em somente uma direção cristalina. No caso dos ímãs de REFeB a direção de fácil magnetização coincide com o eixo c da estrutura cristalina tetragonal.

A remanência (B_r) é uma das propriedades magnéticas que está vinculada diretamente ao grau de alinhamento cristalográfico dos ímãs permanentes e a sua medida juntamente com outras propriedades magnéticas tais como, coercividade intrínseca (iH_c) e produto de energia máximo, tornam-se de especial importância para direcionar o uso dos ímãs para as diversas aplicações. Condições de processamento favoráveis a um melhor alinhamento cristalográfico dos ímãs incluem a verificação do tamanho e forma do grão e demais variáveis de processo como, condições de moagem, presença de hidrogênio e tratamento térmico.

A orientação preferencial ou textura cristalográfica é definida como a condição na qual a distribuição das orientações cristalinas não são aleatórias, ou seja, quando existem direções cristalográficas preferenciais de seus grãos. A existência de uma orientação preferencial em relação ao eixo de fácil magnetização, permite que a análise da textura cristalográfica seja utilizada para caracterizar e quantificar o grau de alinhamento alcançado pelos ímãs permanentes. Assim, a difração de raios X apresenta-se como uma técnica mais indicada para a avaliação da orientação cristalográfica em materiais cristalinos anisotrópicos onde, a determinação e interpretação das figuras de pólo apresenta-se como uma metodologia eficiente para a quantificação do grau de alinhamento em materiais magnéticos. Esta técnica mostra-se apropriada ao auxiliar não só os pesquisadores da área mas também, acessível aos fabricantes de ímãs comerciais que podem dela se utilizar para o controle de processo dos ímãs permanentes produzidos.

A metodologia adotada neste trabalho será conduzida na apresentação e discussão dos resultados conseguidos pela técnica de difração de raios X, na análise das figuras de pólo (004) e (105) e quantificação da fase magnética presente bem como, pela identificação dos domínios magnéticos e avaliação do grau de alinhamento magnético. Além disso, a análise microestrutural de fases será realizada como uma complementação da investigação do comportamento dos magnetos permanentes de PrFeB. As propriedades magnéticas determinadas para cada ímã estudado serão um parâmetro de comparação com os resultados alcançados na metodologia proposta.

A contribuição deste trabalho é a de promover uma ampla discussão entre os fatores que influenciam as propriedades magnéticas dos ímãs, principalmente, a relação entre o grau de orientação cristalográfica, o grau de alinhamento magnético e a análise das fases presentes nos ímãs de PrFeB.

1.2 Objetivos

Propõe-se estudar neste trabalho ímãs permanentes à base de praseodímio com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. As amostras foram preparadas pela técnica de metalurgia do pó utilizando o processo de decrepitação por hidrogênio (HD) na Universidade de Birmingham, Inglaterra. Pretende-se avaliar a evolução do grau de orientação cristalográfica para diferentes condições de processamento utilizando a técnica de difração de raios X (DRX). Estes resultados serão avaliados em conjunto com as propriedades magnéticas exibidas por estes ímãs. A caracterização microestrutural obtida por microscopias ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) será investigada para a observação dos domínios magnéticos e verificação das fases presentes nos ímãs de PrFeB.

1.3 Contribuições Originais

Ímãs permanentes com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ são o objeto de estudo neste trabalho com o intuito de correlacionar a orientação cristalográfica com as propriedades magnéticas exibidas pelos ímãs. A originalidade do trabalho está baseada :

- no desenvolvimento de metodologia para a determinação da distribuição de orientações em ímãs de PrFeB ;

- na determinação da evolução do grau de alinhamento cristalográfico obtido através de figuras de pólo (004) e (105) ;

- no desenvolvimento de metodologia para a determinação e quantificação da fração magnética presente em cada ímã estudado, baseado em análises de figuras de pólo ; e

- na quantificação dos domínios magnéticos usando a Técnica Kerr para a avaliação do grau de alinhamento magnético.

A motivação principal do trabalho foi a de investigar e contribuir para um melhor entendimento entre as relações que envolvem a orientação cristalográfica e propriedades magnéticas além de, fornecer subsídios para a otimização do processo de fabricação de ímãs permanentes, visto que ainda não foram apresentados na literatura resultados conclusivos sobre este tema para os ímãs de PrFeB.

2 MAGNETISMO E MATERIAIS MAGNÉTICOS

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 Histórico

Materiais magnéticos são conhecidos há séculos e sua história é cercada por aspectos místicos associados às forças estranhas que eles exibem. A única fonte conhecida de magnetismo, até o século XIX, era o lodestone, um minério natural de ferro. Este minério, originário da província de Magnésia, Ásia Menor, apresentava um estranho comportamento de mútua atração e, desta forma, recebeu o nome de Magnetita.

William Gilbert, em 1600, apresentou os primeiros estudos referentes ao fenômeno de atração e repulsão observadas entre materiais metálicos bem como verificou a existência da perda de suas propriedades quando do aquecimento desses materiais. Em 1819, Oersted descobriu o eletromagnetismo, onde associou a corrente elétrica que passava por um fio com o campo magnético que o cercava. Poucos anos depois, William Sturgeon construiu o primeiro eletromagneto (Stanley, 1963; Chen, 1977; Buschow, 1991).

O primeiro ímã magnético artificial disponível em grandes quantidades foi o aço carbono desenvolvido no final do século XIX. A partir daí, esforços foram realizados para melhorar a qualidade dos aços magnéticos através da adição de outros elementos tais como tungstênio e cobalto que, posteriormente, foram substituídos por ligas à base de alumínio, níquel e cobalto, denominados Alnico.

Em 1936, melhorias nas propriedades magnéticas resultaram no desenvolvimento de ímãs denominados Ticonal II obtidos a partir de um tratamento térmico específico. Após dois anos, a otimização das propriedades magnéticas conseguidas com modificações na composição e no tratamento térmico conduziu a obtenção do Ticonal G.

Em 1949, utilizando-se um processo específico de solidificação do fundido de Ticonal, pode-se obter um certo grau de orientação do grão, cujos lingotes submetidos a um tratamento térmico resultaram na obtenção de um material magnético denominado Ticonal GG e, posteriormente ao Ticonal XX em 1956.

Em 1960, compostos de terras raras-cobalto do tipo RCo_5 (R = terras raras; Co = cobalto) com estrutura cristalina hexagonal, foram considerados promissores como materiais com propriedades magnéticas. Utilizou-se o samário (Sm) como elemento de terra rara, que indicava um acoplamento de spins antiparalelo com o cobalto. Assim, surgiu o ímã permanente de SmCo_5 , primeiro dos ímãs de terras raras que se tornou comercialmente disponível em 1970.

A segunda geração de ímãs de terras raras surgiu baseada no composto romboédrico R_2Co_{17} (R = Sm ; Co = Cobalto). A estrutura cristalina dos compostos R_2Co_{17} pode ser obtida a partir da estrutura dos compostos RCo_5 pela substituição de um terço dos átomos de terras raras pelo equivalente em pares de átomos de cobalto. Estes ímãs tornaram-se comercializáveis no início dos anos 80 (Buschow, 1991; Villas Boas, 1992).

A utilização de ímãs de SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ apresentava um inconveniente para aplicações em maior escala, visto ser o Samário um elemento pouco abundante da família das terras raras e o Cobalto um metal de transição com alto custo e baixa disponibilidade. Desta forma, esforços foram conduzidos no sentido de utilizar elementos substitutivos ao Cobalto, além de pesquisar alternativas de elementos de terras raras mais abundantes na natureza.

Em 1984, dois trabalhos distintos surgiram na literatura descrevendo as propriedades e obtenção de um composto intermetálico ternário combinando elementos de terras raras – ferro – boro (RE-Fe-B) apresentando estrutura cristalina tetragonal. Sagawa et al. (1984) desenvolveram os ímãs de Neodímio – Ferro – Boro (NdFeB) utilizando a técnica de metalurgia do pó, enquanto Croat et al. (1984) prepararam ímãs de Neodímio – Ferro – Boro (NdFeB) e Praseodímio – Ferro – Boro (PrFeB) utilizando a técnica de solidificação rápida. Estes ímãs apresentaram uma estrutura cristalina que proporcionou aos elementos Neodímio (Nd) e Praseodímio (Pr) uma anisotropia uniaxial adequada a aplicações como ímãs permanentes em contraposição aos ímãs de Samário (Robinson, 1984; Buschow, 1986,1991).

Buschow (1988), ilustra na Figura 2, o ciclo do desenvolvimento dos ímãs permanentes em função do produto de energia máximo apresentado por cada um deles.

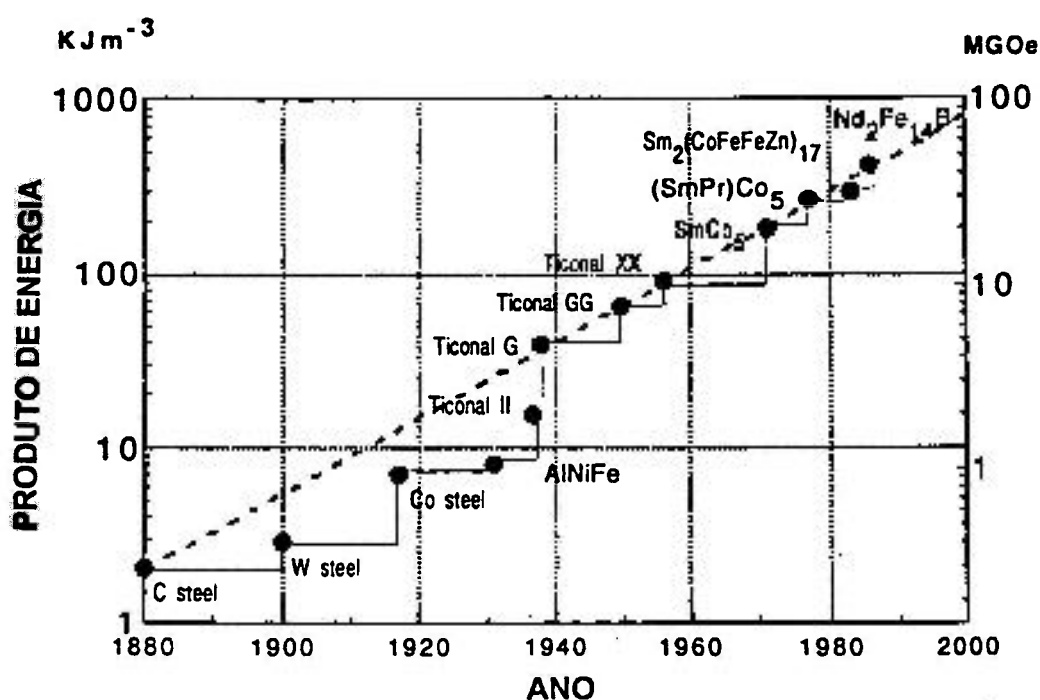


Figura 2 - Produto energético máximo para diferentes ímãs.

2.1.2 Tipos de Magnetismo

Materiais magnéticos podem ser classificados em cinco grupos a saber: diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e ferromagnéticos. O critério que permite esta classificação está relacionado com a grandeza susceptibilidade magnética χ . O seu valor é dado pelo quociente entre a intensidade de magnetização (M) e o campo magnético aplicado (H), ou seja:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1)$$

Substâncias paramagnéticas possuem susceptibilidades positivas enquanto que as diamagnéticas, ao contrário, possuem susceptibilidades negativas, uma vez que a magnetização é negativa nestas substâncias. Nessas duas classes de substâncias a magnetização (M) varia linearmente com o campo aplicado (H), indicando ser a susceptibilidade magnética, uma constante (Cullity, 1972; Chen, 1977; Jiles, 1998; Stadelmaier, 2000).

Materiais diamagnéticos exibem susceptibilidades negativas da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} . Isto é devido ao efeito do campo magnético aplicado sobre a movimentação dos elétrons das camadas internas dos átomos presentes no material. O diamagnetismo ocorre em todas as substâncias mas, em muitas delas esta tendência é freqüentemente cancelada por outros efeitos magnéticos positivos.

Materiais que exibem paramagnetismo possuem susceptibilidade positiva da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} , onde os momentos magnéticos da substância apresentam uma orientação aleatória. Quando um campo magnético é aplicado,

os momentos magnéticos não emparelhados tendem a se alinhar em uma direção paralela a este campo. Entretanto, a energia térmica gerada neste processo apresenta uma tendência oposta ao completo alinhamento dos momentos magnéticos. Como resultado, a susceptibilidade positiva é conseguida onde, um aumento de temperatura conduz a uma diminuição dos efeitos paramagnéticos. Esta observação foi reportada por Pierre Curie, em 1895, que verificou que a susceptibilidade é independente da temperatura para os materiais diamagnéticos, mas que ela apresenta uma variação inversa com a temperatura absoluta no caso dos materiais paramagnéticos. A relação entre estas grandezas ficou conhecida como Lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2)$$

onde C é a constante de Curie.

Em materiais ferromagnéticos, a susceptibilidade é regida por uma modificação da Lei de Curie conhecida como Lei de Curie-Weiss, onde:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3)$$

C é a constante de Curie e θ , uma constante dimensionalmente equivalente a temperatura (Cullity, 1972; Jiles, 1998).

Materiais antiferromagnéticos exibem uma pequena susceptibilidade positiva de mesma ordem de grandeza que os materiais paramagnéticos. A teoria do antiferromagnetismo foi desenvolvida, principalmente, por Louis Néel em uma

série de trabalhos publicados a partir de 1932. A dependência da susceptibilidade com a temperatura é caracterizada por um ponto crítico conhecido como Temperatura de Néel. Em temperaturas abaixo deste ponto crítico, os momentos atômicos são magnetizados e o material apresenta um comportamento similar a um ímã. Por outro lado, acima da temperatura de Néel o material torna-se paramagnético. Nesta região, a susceptibilidade varia de acordo com a Lei de Curie-Weiss (equação 3) exceto por θ apresentar um valor negativo.

Materiais ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea em temperatura ambiente e susceptibilidade similar aos materiais ferromagnéticos. Eles exibem o fenômeno da magnetização de saturação e histerese, o que os torna atraentes para uma aplicação industrial. A magnetização espontânea cessa em temperaturas acima de um ponto crítico, conhecido como temperatura de Curie (T_c) e, a partir daí o comportamento destes materiais torna-se paramagnético.

Materiais ferromagnéticos são caracterizados pelo alinhamento paralelo dos momentos atômicos existentes onde ocorre uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo aplicado. Este alinhamento pode sofrer uma degeneração pelo efeito da energia térmica gerada causando um decréscimo da magnetização em função do aumento da temperatura. Esta temperatura na qual a magnetização espontânea é reduzida a zero é conhecida como Temperatura de Curie (T_c). Em temperaturas acima de T_c , o material torna-se paramagnético obedecendo, então, a Lei de Curie-Weiss.

As regiões magnetizadas espontaneamente, mesmo na ausência de um campo externo aplicado, são conhecidas como domínios magnéticos. Os domínios apresentam vetores de magnetização com distribuição de orientação aleatória fazendo com que a magnetização resultante seja nula. A aplicação de um campo magnético neste material irá provocar um rearranjo destes domínios que irá determinar o seu comportamento magnético.

2.1.3 Unidades Magnéticas

O estudo do Magnetismo torna-se complexo pela existência de dois diferentes sistemas de unidades de medida, o c.g.s. e o S.I., que são amplamente utilizados. O sistema eletromagnético c.g.s. (centímetro-grama-segundo) ou sistema c.g.s. de Gauss é extensamente usado pela maioria dos pesquisadores atuantes na área de materiais magnéticos, devido haver uma igualdade dimensional entre a densidade de fluxo magnético (B) e o campo magnetizante (H).

Atualmente, o sistema internacional (SI) apresenta-se com maior aceitação nas áreas de tecnologia de engenharia e ciência embora aquelas grandezas magnéticas apresentem diferentes unidades dimensionais. Para tal, uma tabela de conversão de unidades é mostrada, na Tabela 1, com o intuito de proporcionar a relação entre estes dois sistemas de unidades para as principais grandezas magnéticas (Cullity, 1972; Swartzendruber, 1991).

Tabela 1 – Conversão de Unidades Magnéticas

Grandeza	C.G.S.	S.I.	Relação c.g.s./S.I.
H	Oersted (Oe)	A/m	1 Oe = 79,58 A/m
$\mu_0 H$	Oersted (Oe)	Tesla (T)	1 T = 10^4 Oe
B	Gauss (G)	Tesla (T)	1 G = 10^{-4} T
(BH)max	MGOe	kJm^{-3}	1 MGOe = 7,958 kJm^{-3}

Nesta tese, os resultados a serem apresentados estarão de acordo com o sistema internacional de unidades (SI) embora os resultados obtidos por outros pesquisadores poderão ser relatados no sistema c.g.s.

2.1.4 Curvas de Magnetização e Ciclo de Histerese

As curvas de magnetização são representações gráficas do comportamento dos materiais magnéticos onde a indução magnética (B) ou a magnetização (M) são plotadas em função do campo magnetizante ou desmagnetizante (H). A relação que associa estas propriedades é expressa por:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (4)$$

A curva de magnetização dos materiais ferromagnéticos, em contraste aos diamagnéticos e paramagnéticos, não é linear. Para elevados valores do campo magnetizante, a magnetização (M) torna-se constante atingindo um máximo conhecido como magnetização de saturação (M_s).

Se a aplicação de um campo magnetizante de baixa intensidade for suficiente para atingir a saturação do material, ele é denominado magneticamente mole. Por outro lado, se houver a necessidade de elevados campos magnetizantes para atingir a saturação, estes são denominados magneticamente duros. Os ímãs permanentes pertencem a este último grupo onde, uma vez saturados devem resistir à desmagnetização.

A curva inscrita desde o ponto de origem até o ponto de saturação é conhecida como curva de magnetização inicial e através dela, informações úteis

são obtidas em relação aos mecanismos da coercividade e do grau de alinhamento dos ímãs permanentes.

Materiais que são magneticamente duros, ou seja, materiais de difícil magnetização e desmagnetização, são apropriados para a confecção de ímãs permanentes. Para tais materiais é importante saber qual a capacidade de resistir à aplicação de um campo reverso ou desmagnetizante que irá contribuir como um importante parâmetro para sua avaliação.

A Figura 3 apresenta a curva de magnetização inicial e o ciclo de histerese para um material magneticamente duro (Kumar, 1988; Ramesh & Thomas, 1989; Toussaint et al., 1996).

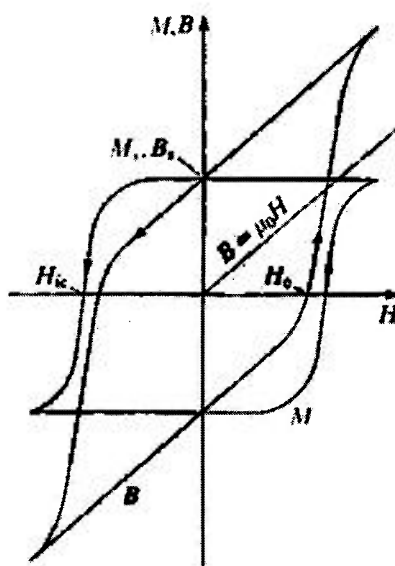


Figura 3 - Curva de magnetização e ciclo de histerese para um material permanente.

A curva de desmagnetização de um ímã é representada, na Figura 3, pela curva inscrita no segundo quadrante do ciclo de histerese. Ainda no segundo quadrante, podemos identificar outros pontos importantes da curva de histerese que são a coercividade indutiva (bH_c), a remanência (Br) e o produto energético

máximo $(BH)_{max}$. Caso a curva seja a magnetização em relação ao campo magnético aplicado obtemos durante a desmagnetização, quando a remanência é nula, a coercividade intrínseca (iH_c) .

A remanência magnética (B_r) caracteriza o potencial magnético do ímã, ou seja, a magnetização remanente retida quando há a eliminação do campo externo aplicado. A remanência depende de uma propriedade intrínseca que é a magnetização de saturação (M_s) bem como da fração volumétrica da fase magnética e do grau de orientação cristalina.

A coercividade caracteriza a capacidade de um material ferromagnético saturado de resistir à sua desmagnetização. Assim, quanto maior o campo coercivo do material mais atraente ele torna-se para aplicações como ímã permanente. O campo coercivo depende tanto de uma propriedade intrínseca da fase magnética, que é a anisotropia magnetocristalina H_A , quanto de uma extrínseca, que são os parâmetros microestruturais.

O produto da indução magnética pelo campo desmagnetizante em um ímã permanente revela uma energia magnética. Assim, em uma curva indutiva de desmagnetização, multiplicando todos os valores de B por H , verificamos que existe um valor maior que todos os outros. Este valor é utilizado como referência da energia do ímã permanente e é conhecido como produto de energia máximo ou $(BH)_{max}$, que é uma medida útil para a avaliação da performance do ímã permanente. Este produto será tanto maior quanto maior for a área da curva indutiva de desmagnetização, no segundo quadrante, como mostra a Figura 3.

Outra propriedade obtida no segundo quadrante da curva de desmagnetização intrínseca é o fator de quadratura, que é um indicador da estabilidade de um ímã permanente frente à desmagnetização. Por tratar-se de uma grandeza adimensional, ele é definido como o quociente entre o valor do campo desmagnetizante, responsável pela redução da remanência em 10% e a

coercividade intrínseca. Para uma curva perfeitamente “quadrada”, esta grandeza terá o valor igual a 1. Assim, quanto mais próximo da unidade estiver o fator de quadratura, maior será a estabilidade para um dado ímã quando submetido a um campo desmagnetizante (Cullity, 1972; Kumar, 1988; Villas Boas, 1992; Neiva, 1993).

2.1.5 Anisotropias Magnéticas

Anisotropia magnética é um fator que afeta o contorno da curva de histerese onde as propriedades magnéticas dos materiais são dependentes da direção na qual eles são medidos. Existem vários tipos de anisotropias magnéticas sendo as mais comuns a magnetocristalina, a de forma e a de tensão.

A anisotropia magnetocristalina é intrínseca ao material e a dureza magnética do material depende, em grande parte, da anisotropia da estrutura do cristal. Em monocristais, existem direções de fácil e difícil magnetização, e a anisotropia magnetocristalina H_A pode ser expressa por:

$$H_A = 2 K_1 / I_s \quad (5)$$

onde K_1 é a constante anisotrópica de 1ª ordem e I_s é a polarização espontânea ($\mu_0 M_s$).

Em monocristais ferromagnéticos, existem eixos cristalográficos cuja magnetização até a saturação é realizada mais facilmente numa direção do que em outra, conforme apresentado na Figura 4. É possível verificar que menores valores de campo magnético são necessários para saturar o cristal de ferro na

direção de fácil magnetização [100] enquanto que, maiores campos magnéticos são necessários para ocorrer o mesmo efeito na direção de difícil magnetização [111].

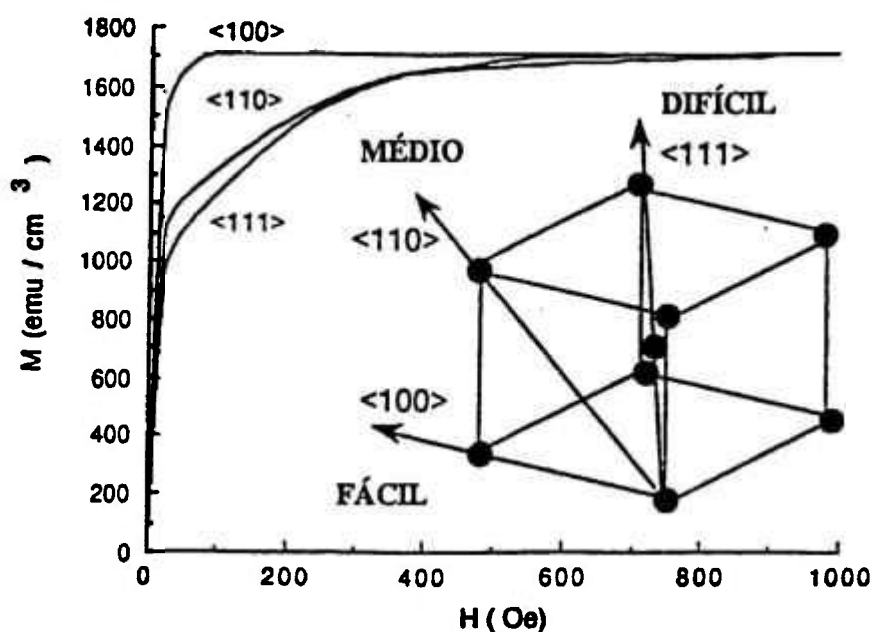


Figura 4 - Curvas de Magnetização para um cristal de ferro.

A energia necessária para a magnetização de um cristal com anisotropia uniaxial em uma direção de difícil magnetização é denominada energia magnetocristalina (E_A), dada por:

$$E_A = K + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (6)$$

onde K_1 e K_2 são constantes dos materiais e dependem da temperatura e θ é o ângulo entre a direção fácil e a direção de magnetização. A energia magnetocristalina é mínima quando a magnetização é paralela a direção fácil, ou seja, θ é igual a zero (Stanley, 1963; Cullity, 1972; Kumar, 1988; Buschow, 1991; Faria, 1993).

A anisotropia de forma, diferentemente da anisotropia cristalina, depende principalmente de características externas do material. Uma amostra policristalina esférica alinhada ao acaso será magnética na mesma extensão em qualquer direção. Entretanto, para uma amostra não esférica torna-se mais fácil a magnetização da amostra em seu maior eixo do que em seu menor eixo. Isto é devido ao forte campo desmagnetizante do menor eixo em relação ao maior. Quando um campo magnético é aplicado, a anisotropia de forma apresenta a tendência de alinhar o maior eixo paralelo com a direção do campo. Por outro lado, a anisotropia cristalina tende a alinhar o menor eixo paralelo ao campo aplicado. Então, a orientação da partícula num dado campo aplicado é determinada pelo balanço entre as energias de anisotropia de forma e a anisotropia cristalina ao invés de ser, simplesmente, pela força do campo.

A anisotropia de tensão quando aplicada a um material pode influenciar o formato das curvas de magnetização. Propriedades tais como, remanência e coercividade intrínseca podem ser afetadas e estão relacionadas com o tipo de material. Esta anisotropia pode ser melhor compreendida pela utilização de métodos termodinâmicos (Faria, 1993; Liu, 1994).

2.2 Domínios Magnéticos

O conceito de domínios magnéticos foi inicialmente introduzido por Pierre Weiss, em 1906, com o intuito de explicar a razão pela qual um material ferromagnético pode existir em um estado não magnetizado.

Até 1949, não havia nenhuma evidência experimental para o entendimento da estrutura de domínios de um material. Neste ano Williams, Bozorth e Shockley tiveram sucesso em mostrar a estrutura dos domínios em monocristais de silício-ferro e demonstraram, experimentalmente, a relação entre a mobilidade das

paredes de domínios e as mudanças na magnetização (Cullity, 1972; Zhang, 1991).

Em materiais ferromagnéticos, uma certa fração dos átomos presentes no material, possui um momento magnético que é resultante da distribuição assimétrica dos elétrons no átomo. Abaixo da temperatura de Curie (T_c), estes momentos formam uma estrutura ordenada onde os momentos estão alinhados na mesma direção. Estas regiões são conhecidas como domínios magnéticos, cujas direções de magnetização dos vários domínios distribuem-se aleatoriamente de forma que a magnetização total é nula. Entre dois domínios magnéticos, há uma região de separação que é denominada parede de domínio que, na ausência de defeitos, movimenta-se livremente.

As paredes de domínios são interfaces entre regiões onde a magnetização espontânea apresenta diferentes direções em sítios atômicos vizinhos. Elas são conhecidas como “paredes de Bloch” visto que as primeiras investigações da estrutura das paredes de domínios ter sido feita por Bloch em 1932.

A espessura de uma parede de domínio é determinada por dois efeitos competitivos entre si: a energia de troca e a energia anisotrópica. A energia de troca apresenta uma tendência a minimizar o ângulo entre os spins vizinhos fazendo com que a parede seja a maior possível enquanto que, a energia anisotrópica tenta reduzir o número de spins contrários ao eixo fácil, fazendo com que a parede seja a mais fina possível. O resultado obtido nesta competição irá determinar uma certa espessura de poucas centenas de distâncias interatômicas.

As paredes de domínios podem ser do tipo 70° , 90° ou 180° dependendo da orientação do eixo de magnetização. As paredes de 70° existem quando $\langle 111 \rangle$ é a família de direção de fácil magnetização enquanto que as paredes do tipo 90° estão associadas com o eixo fácil $\langle 100 \rangle$. As paredes de 180° são formadas entre domínios que estão magnetizados em direções opostas.

A mobilidade das paredes de domínio foi demonstrado por Barkhausen e é devida, principalmente, aos inconstantes movimentos das paredes de uma posição à outra. Em um material policristalino, as mudanças na estrutura de domínios durante a magnetização é ilustrada na Figura 5.

No detalhe da curva é mostrado que o movimento das paredes ocorre causando um crescimento dos domínios em uma direção paralela ao campo. Quando o material é constituído somente por monodomínios alinhados naquela direção, um aumento na intensidade do campo permite uma rotação da direção de magnetização em relação ao eixo de fácil magnetização, fazendo com que haja um alinhamento com o campo. Neste ponto, o material atinge a magnetização de saturação.

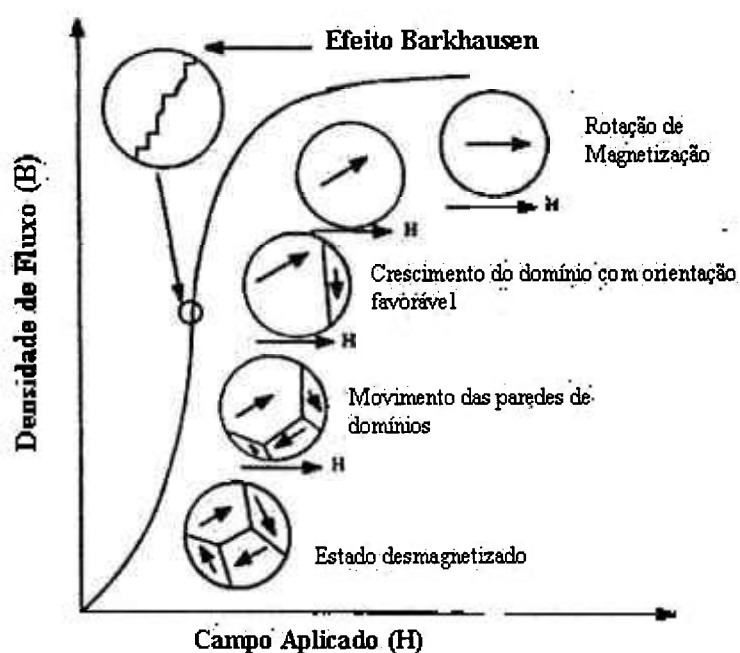


Figura 5 – Modificações na estrutura de domínios sob magnetização.

A magnetização de saturação é uma importante propriedade que depende das espécies atômicas presentes e das interações eletrônicas dos spins. No caso de um magneto policristalino, o grau de alinhamento dos momentos de spins dentro dos grãos, apresenta-se como um fator predominante na determinação do valor da magnetização de saturação e conseqüentemente da remanência (B_r).

Em monodomínios, a magnetização reversa ocorre, predominantemente, pela rotação dos spins sob a aplicação de altos valores do campo desmagnetizante de mesma ordem de grandeza que o campo de anisotropia cristalina. Em partículas multi-domínios, a magnetização reversa ocorre pela nucleação e crescimento dos domínios reversos, usualmente, sob a ação de campos desmagnetizantes de menor grandeza que o campo anisotrópico. Neste processo, seja pela nucleação ou crescimento dos domínios reversos pela movimentação das paredes de domínio, pode haver uma magnetização reversa.

O processo de orientação de domínios é bastante complexo e acontece em todas as etapas da magnetização através dos dois mecanismos mencionados, ou seja, o movimento das paredes de domínios e a rotação do sentido de magnetização dentro dos domínios (Cullity, 1972; Chen, 1977; Buschow, 1986, 1991; Zhang, 1991; Faria, 1993; Lograsso et al., 1995; Stadelmaier, 2000).

Alguns métodos foram desenvolvidos para a observação das estruturas de domínios que dependem da técnica escolhida. Dentre eles, podemos destacar o Método Bitter, o Efeito Kerr, o Efeito Faraday além da Microscopia Lorentz. Nesta tese, somente o Efeito Kerr terá um aprofundamento maior haja vista, ter sido um efeito óptico-magnético utilizado para a observação dos domínios magnéticos presentes nas amostras estudadas. Para os demais métodos, uma revisão mais abrangente poderá ser conseguida nos textos apresentados por Cullity (1972) e Bowman & Booth (1997).

2.3 Ímãs Permanentes de PrFeB

2.3.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina apresentada pelo $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é a mesma que o do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, onde os átomos de Praseodímio ocupam as posições dos átomos de Neodímio, conforme mostrado na Figura 6.

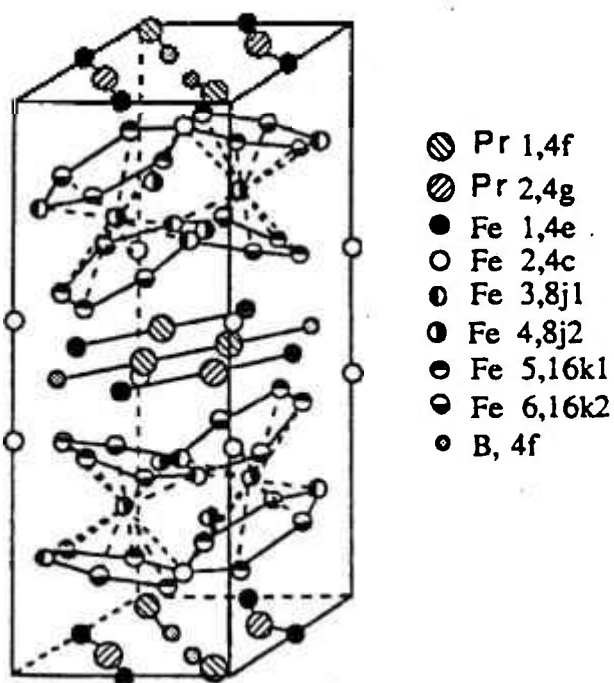


Figura 6 - Estrutura cristalina apresentada pelo $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

O $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ apresenta estrutura cristalina tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$ e os valores do parâmetro de rede são $a = 8,808 \text{ \AA}$ e $c = 12,244 \text{ \AA}$. A densidade calculada é $7,513 \text{ g/cm}^3$ e a observada é $7,51 \text{ g/cm}^3$. Os parâmetros da célula unitária indicam a presença de 8 átomos de Praseodímio, 56 átomos de Ferro e 4 átomos de Boro (Jinghua et al., 1987; Faria, 1993).

2.3.2 Diagrama de Fases do Sistema PrFeB

O estudo do sistema ternário Pr-Fe-B, obtido a partir de análises térmicas, foi conduzido por Jinghua, Yiying e Jingkui (1987) e é apresentado na Figura 7.

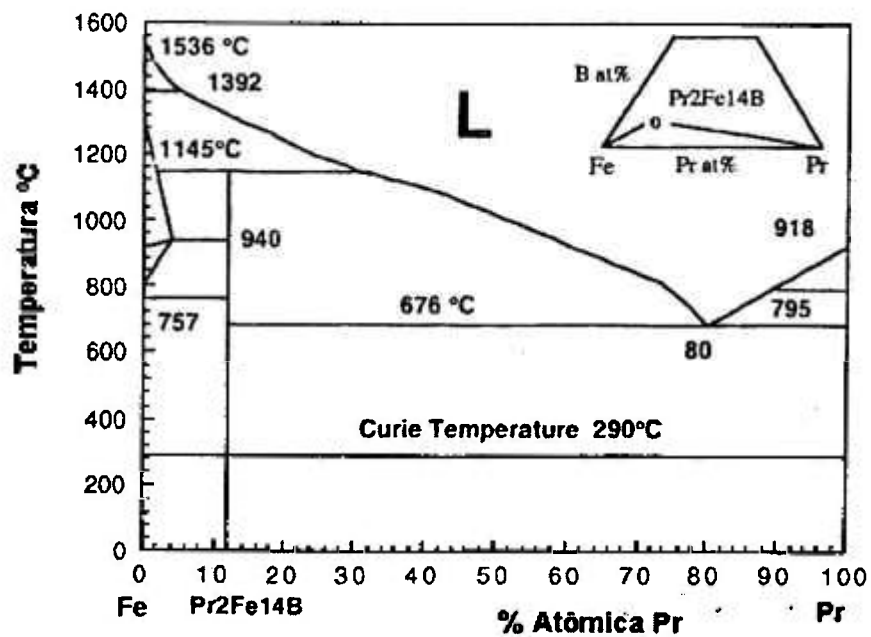


Figura 7 - Diagrama de fases para o sistema Pr-Fe-B.

A secção vertical do diagrama do Fe-Pr₂Fe₁₄B-Pr é bastante similar ao apresentado pelo diagrama binário do sistema Pr-Fe. O composto ternário Pr₂Fe₁₄B é formado periteticamente a 1145 °C e a correspondente temperatura líquida é cerca de 1298 °C. O ponto eutético está situado na posição Pr₈₀Fe_{18,6}B_{1,4} e a temperatura eutética é igual a 676°C. A temperatura de Curie do Pr₂Fe₁₄B é igual a 290°C. O diagrama de fases indica que o Pr₂Fe₁₄B não funde congruentemente, o que significa que o fundido com composição estequiométrica não é uma única fase, sendo constituído inicialmente por cristallitos de Fe. Um excesso de boro e praseodímio é requerido para suprimir a formação de Fe-α como cristais iniciais.

2.3.3 Processo de Decrepitação por Hidrogênio (HD)

Trabalhos precursores de Sagawa et al. (1984) e Croat et al. (1984), desencadearam inúmeras pesquisas no sentido de promover e modificar técnicas de processamento para a fabricação de magnetos permanentes de REFeB (RE=Nd,Pr) com o intuito de aprimorar as propriedades magnéticas apresentadas por estes ímãs. Dentre elas, a mais utilizada é a técnica de metalurgia do pó.

As principais etapas de processamento dos magnetos permanentes, via metalurgia do pó, são: pré-moagem, moagem, alinhamento, compactação, sinterização e tratamento térmico.

Harris (1987) desenvolveu o processo de decrepitação por hidrogênio (HD) para a preparação de ímãs de NdFeB que foi, posteriormente, utilizado para a fabricação de ímãs de PrFeB. Este processo apresentou como principal vantagem, a supressão da etapa de pré-moagem. Esta técnica desencadeou inúmeros trabalhos para a obtenção de ímãs de NdFeB bem como, para os ímãs de PrFeB (McGuinness & Harris, 1988; Jiang et al., 1988; Ormerod, 1989; McGuinness et al., 1990; Kim, 1991; Faria, 1993; Jones et al., 1996; Smallman et al., 1997; Kianvash & Harris, 1998; Corfield et al., 1998, 2000).

As principais vantagens técnicas da utilização do processo HD para a preparação de ímãs de NdFeB e PrFeB (Harris, 1987b; Harris & McGuinness, 1990; Smallman et al., 1997) são:

- a fragmentação da liga por métodos convencionais, que está associada com a presença de ferro livre, pode ser evitada pelo uso do hidrogênio;
- as partículas do pó HD são muito friáveis, ou seja, propícias à fragmentação em pó por técnicas de moagem;

- a grande estabilidade dos pós HD é resultante da baixa absorção de oxigênio durante a moagem;
- os compactados à verde exibem uma remanência nula, o que permite o seu fácil manuseio; e
- o processo HD permite o controle do tamanho, forma e distribuição das partículas na microestrutura da liga pela exposição ao hidrogênio e pelo controle das condições de decrepitação.

Faria (1993, 1996) relatou a obtenção de ímãs permanentes de PrFeB com adições de cobre como também a preparação de ímãs com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ pelo processo HD. Estas últimas serão objeto de maior detalhamento haja vista, serem estas as amostras utilizadas no presente estudo.

O diagrama esquemático para a obtenção dos ímãs de PrFeB, com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, via processo HD, é apresentado na Figura 8.

No processo HD, a liga bruta de fusão é colocada sob vácuo onde o hidrogênio é introduzido em pressões de 10 bar. O material decrepitado é transferido para um moinho de bolas sob atmosfera protetora de nitrogênio usando ciclohexano como meio orgânico. O pó resultante é alinhado sob um campo magnético de 6 T e compactado isostaticamente. Os compactados são sinterizados a 1060 °C por 1 hora e suas propriedades magnéticas determinadas em um permeâmetro. O tratamento térmico, após a sinterização, é conduzido sob vácuo em temperatura de 1000 °C por 24 horas e, as medidas magnéticas são então refeitas.



Figura 8 - Fluxograma de obtenção dos ímãs de PrFeB via processo HD.

Gutfleisch & Harris (1998) indicam ser o processo HD amplamente utilizado na produção de ímãs sinterizados como um efetivo meio de obtenção de materiais particulados adequados a serem submetidos à moagem. De acordo com os autores, o processo envolvendo a parcial dessorção do pó HD, anterior a etapa de moagem e alinhamento, permitirá a redução da captação do oxigênio durante a moagem. Outra observação feita pelos autores, diz respeito à relação entre o processo HD e a orientação dos grãos. Ímãs sinterizados anisotrópicos sofrem decrepitação, exclusivamente, a partir dos pontos terminais das barras cilíndricas enquanto que ímãs isotrópicos são atacados pelo hidrogênio em todos os pontos da superfície, sem nenhum sinal evidente de uma decrepitação preferencial. Estudos mostram que a decrepitação anisotrópica é devida a alta atividade das partes terminais dos ímãs alinhados em relação à dissociação do hidrogênio mas, a razão deste comportamento não foi ainda bem estabelecida.

2.3.3.1 Efeito da absorção/dessorção do hidrogênio

Harris (1987b) e Harris & McGuinness (1990) descrevem os mecanismos que envolvem a absorção e a dessorção do hidrogênio no processo de decrepitação por hidrogênio (HD) para a obtenção de ímãs de NdFeB.

O processo de absorção ocorre em dois estágios onde, inicialmente o hidrogênio é absorvido pelos grãos da fase rica em neodímio e, posteriormente pela fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ).

Da mesma forma, o processo de dessorção do hidrogênio ocorre em dois estágios. O primeiro deles é devido à perda de hidrogênio pela fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ em temperaturas da ordem de 200 °C e o segundo estágio, devido à

perda de hidrogênio pela fase rica em neodímio, em temperaturas próximas a 600°C.

Estudos subseqüentes mostraram que o mecanismo de remoção do hidrogênio pode ser mais complexo, indicando a contribuição da fase rica em terras raras ainda no primeiro estágio da dessorção do hidrogênio. Estes estudos foram relatados por Williams et al. (1990) e por Smallman et al. (1997) para ímãs de NdFeB.

Faria et al. (1996) reportou o comportamento deste mecanismo aplicado aos ímãs de PrFeB. Estudos de degaseificação a vácuo, obtidos por espectrometria de massa, mostraram que o processo de dessorção ocorre em 2 estágios e indicaram as temperaturas apropriadas para a parcial e total dessorção do pó HD. O 1º estágio é a total dessorção do hidrogênio da fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e a parcial dessorção do hidrogênio da fase rica em Pr (~ 145°C). O 2º estágio é descrito pela completa dessorção do hidrogênio da fase rica em Pr (~580°C).

O mecanismo de dessorção torna-se interessante à medida que a presença de hidrogênio conduz a uma significativa redução da anisotropia magnetocristalina uniaxial do pó HD, que irá influenciar o grau de alinhamento dos compactados em relação ao eixo c tetragonal. Além disso, é esperado uma redução no torque das partículas quando na etapa de alinhamento, visto ser este dependente do valor do pulso magnético e da anisotropia magnetocristalina.

Harris & McGuinness (1990) relatam que problemas encontrados na produção industrial de grandes blocos de ímãs sinterizados pelo processo HD estão associados à dificuldade de remoção do hidrogênio que irá resultar na formação de trincas no produto final nesta etapa do processamento. Para a prevenção da formação de trincas é necessário um cuidadoso controle do procedimento de degaseificação como o utilizado na remoção parcial do hidrogênio antes do processamento magnético.

2.3.3.2 Efeito do tempo de moagem

A etapa de moagem na fabricação de ímãs permanentes à base de terras raras tem por objetivo produzir pós com uma estreita distribuição granulométrica e também com somente um eixo preferencial de magnetização.

Com o intuito de otimizar a remanência, os grãos do magneto devem estar alinhados em relação a sua direção de fácil magnetização. No caso de ímãs permanentes, os pós obtidos na etapa de moagem, são magneticamente rotacionados de modo a promover um alinhamento do eixo fácil paralelo ao campo aplicado. Esta orientação preferencial deverá ser mantida após o processo de sinterização. De acordo com Ormerod (1989) o grau de alinhamento é influenciado pela forma e distribuição dos tamanhos de partículas, pela magnitude do campo magnetizante e pela pressão de compactação. Assim, os parâmetros críticos a serem controlados na etapa de moagem devem ser a distribuição e o tamanho de partículas, os danos à estrutura e a oxidação (Ormerod, 1989; Stadelmaier, 2000).

Christodoulou, Schlup e Hadjipanayis (1987) relatam um decréscimo da remanência e da coercividade intrínseca dos ímãs sinterizados quando o tamanho de partículas atinge um valor crítico. Este comportamento foi atribuído a oxidação dos pós. Resultados similares foram reportados por McGuinness (1989), para ímãs de NdFeB, que relacionou o decréscimo dos valores de densidade e de coercividade intrínseca com o aumento da captação do oxigênio durante prolongados tempos de moagem.

O efeito do tempo de moagem foi observado por Faria et al. (1996) em ímãs sinterizados de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ que foram cominuídos por períodos de 9 a 45 horas. Ele observou um substancial aumento da coercividade intrínseca nos pós moídos por 18 horas. Por outro lado, a remanência e o produto de energia

máximo atingiram maiores valores quando os pós foram moídos por maiores tempos (45 horas).

Miao e colaboradores (1996) relatam os efeitos da moagem nas propriedades magnéticas em ímãs de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados por fusão a arco. De acordo com este estudo, um valor máximo de coercividade é atingido quando os pós são moídos por 2 horas. Após este tempo, foi verificado um decréscimo da coercividade mesmo quando os pós foram submetidos a maiores tempos de moagem.

2.3.3.3 Efeito do tratamento térmico

O efeito do tratamento térmico no processamento dos ímãs tem sido alvo de investigação pois, em geral, está relacionado a modificações microestruturais que exercem certa influência nas propriedades magnéticas dos ímãs (Mishra et al., 1986; Shimoda et al., 1988; Zhou et al., 1990; Chen et al., 1992; Lograsso, 1995).

Sagawa e colaboradores (1984) indicam o tratamento térmico clássico em $600^\circ - 620^\circ\text{C}$ por 1 hora para ímãs sinterizados de NdFeB. O tratamento térmico utilizado por Shimoda et al. (1988) para ímãs fundidos foi conduzido por 24 horas a 1000°C , que foi aplicado por Faria et al. (1991, 1992) para ímãs sinterizados de PrFeB.

Jiang e colaboradores (1988) investigaram o comportamento de ímãs de PrFeB, com composição $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$. Os ímãs foram compactados isostaticamente e sinterizados em atmosfera de argônio em temperaturas na faixa de $1050 - 1100^\circ\text{C}$ por aproximadamente 1 hora. O posterior tratamento térmico,

conduzido em temperatura de 1000 °C por 30 minutos, acarretou um aumento das propriedades magnéticas exibidas por este ímã.

Chen e colaboradores (1991) estudaram os efeitos do tratamento térmico em amostras de $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{74,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ e $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{76}\text{B}_5$ obtidos por fusão, compactação a quente e posterior tratamento a 960 °C por 14 horas. Os autores verificaram que a coercividade, para ambos magnetos, apresentou valores próximos quando submetidos à condição de fusão e tratamento térmico. Na condição de compactação a quente e tratamento térmico, os ímãs contendo cobre apresentaram um maior valor de coercividade. Segundo os autores, isto foi devido ao considerável crescimento do grão observado para os ímãs de $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{76}\text{B}_5$ que, após o tratamento térmico resultou na redução da coercividade. Este crescimento de grão, entretanto, não foi observado nas amostras contendo cobre, o que fez os autores concluírem que, adições de cobre desempenham um importante papel limitante do crescimento de grão durante o tratamento térmico final.

Kianvash & Harris (1991) estudaram ímãs de $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ preparados pelo processo HD. A homogeneização dos ímãs foi realizada entre temperaturas de 700 °C a 1100 °C. Eles verificaram que o tratamento efetuado entre temperaturas de 700 – 900 °C conduziu a um aumento da coercividade da ordem de 15% enquanto que, foi observada uma redução de cerca de 8% nos valores da coercividade, quando este tratamento foi feito entre temperaturas de 1000 – 1100 °C. Os autores concluíram que esta diminuição da coercividade pode ter sido causada pelo crescimento do grão devido ao tratamento nestas temperaturas. Por outro lado, eles verificaram que o crescimento do grão acarretou um aumento na remanência devido a um melhor alinhamento dos grãos.

Faria e colaboradores (1994) estudaram o aumento da coercividade em ímãs de PrFeBCu , preparados pelo processo HD e submetidos ao tratamento

térmico a 1000 °C por 24 hs. No estado sinterizado, este ímã constituído pela fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a fase rica em praseodímio nos contornos de grãos, revelou também a presença da segunda fase ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$) dentro da fase matriz. Após o tratamento térmico, houve uma diminuição da segunda fase e os contornos de grãos tornaram-se melhor definidos. De acordo com o autor, o aumento da coercividade com o tratamento térmico foi atribuído a um melhor isolamento dos grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pela fase rica em praseodímio, pela diminuição da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e pela formação de grãos individuais e isolados desta fase.

Em outro trabalho, Faria et al. (1996) relatam o efeito do tratamento térmico a 1000 °C em ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, preparados pelo processo HD e submetidos a diferentes tempos de moagem. O autor verificou que o tratamento térmico promoveu um aumento substancial na coercividade para os ímãs cominuídos por 18 e 27 horas, embora, para os demais tempos de moagem o aumento da coercividade não tenha sido tão acentuado. Os valores obtidos para a remanência e produto de energia máximo apresentaram um acréscimo razoável com o tratamento térmico, para todos os tempos de moagem estudados.

Corfield, Williams & Harris (1998, 2000) estudaram a influência do tratamento térmico a 1000 °C por 24 hs em ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, preparados pelo processo HD. O valor da coercividade intrínseca para estes ímãs foi de 1044 kA/m nas amostras tratadas termicamente, o que significou um aumento de cerca de 6,42% quando comparados com os valores das amostras sinterizadas. Foi verificado, também, que o tratamento térmico promoveu um aumento na remanência de cerca de 2,39% e do produto de energia máximo em 5,13% em relação às amostras sinterizadas.

2.3.4 Microestrutura em ímãs de PrFeB

Um ímã ideal é constituído por somente duas fases: a fase ferromagnética Φ e a fase não magnética (rica em terras raras) que promove o perfeito isolamento dos grãos da fase ϕ pela formação de uma fina camada, conforme mostrado na Figura 9 (Kronmuller et al., 1988; Grieb et al., 1991; Hutten, 1992).

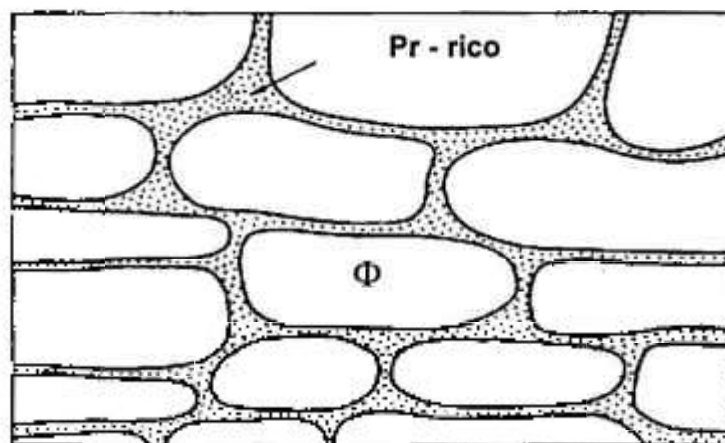


Figura 9 – Microestrutura de um ímã ideal.

Ímãs permanentes à base de terras raras exibem uma microestrutura multi-fase complexa que irá influenciar a coercividade e a remanência dos ímãs. Estudos metalográficos revelam que as microestruturas dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ apresentam, pelo menos, três principais fases: a fase tetragonal $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ), a fase rica em boro $\text{Pr}_{1+\delta}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) e a fase rica em praseodímio.

A fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é a única fase estável ferromagnética sendo responsável pelas propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs. Esta fase tem simetria tetragonal e é denominada como fase ϕ .

A fase $\text{Pr}_{1+c}\text{Fe}_4\text{B}_4$ é paramagnética à temperatura ambiente e está presente na microestrutura dos ímãs na forma de boro rico. É normalmente denominada como fase η e pode ser observada por microscopia eletrônica por apresentar uma tonalidade diferente daquela apresentada pela fase ϕ .

A fase rica em praseodímio é uma fase não magnética que está distribuída ao redor dos contornos de grãos que irá promover um perfeito isolamento dos grãos magnéticos da fase matriz (ϕ) contribuindo para o aumento da coercividade (Ramesh & Thomas, 1989; Kwon et al., 1991; Chen et al., 1992; Lograsso, 1995; Fidler & Schrefl, 1996; Kim & Camp, 1996).

Sagawa & Hirosawa (1988) e outros autores (Durst & Kronmüller, 1987; Hirosawa & Tsubokawa, 1990; Weizhong et al., 1991; Faria, 1993) indicam que existe uma relação entre a coercividade intrínseca, o campo magnético anisotrópico e a magnetização espontânea e estabelecem que a coercividade em ímãs permanentes REFeB é governada pela nucleação dos domínios reversos que, normalmente ocorre por irregularidades nos contornos de grão ou por defeitos da rede cristalina. Isto conduz a uma relação teórica para a força coercitiva (iH_c) na forma da seguinte equação:

$$\mu_0 iH_c = c \mu_0 H_n - N I_s \quad (7)$$

onde H_n é o campo de nucleação de domínios reversos, I_s é a polarização espontânea e os termos c e N são parâmetros que dependem da composição e da microestrutura dos ímãs de NdFeB e PrFeB. O segundo termo na equação ($N I_s$) representa o campo desmagnetizante interno devido aos contornos de grãos e defeitos da rede cristalina. No caso dos ímãs de PrFeB, H_n pode ser substituído diretamente pelo campo de anisotropia magnetocristalina (H_A) porque a constante de energia magnetocristalina de 2ª ordem (k_2) pode ser desprezada.

Utilizando-se ímãs sinterizados de PrFeB, foram obtidos os seguintes resultados (Hirosawa & Tsubokawa, 1990):

- (a) o isolamento dos grãos magnéticos por fases não magnéticas resultou no aumento da coercividade que é acompanhada pelo aumento dos parâmetros c e N ;
- (b) o tamanho do grão afeta o parâmetro c . Um menor tamanho de grão do corpo sinterizado aumenta o valor do parâmetro c e conduz a um maior campo coercivo intrínseco (iH_c); as mudanças em relação ao parâmetro N não são significativas em comparação com aquelas ocorridas com o parâmetro c ;
- (c) o tratamento térmico após a sinterização, com o intuito de melhorar o campo coercivo intrínseco (iH_c), torna o valor do parâmetro N menor que no estado sinterizado enquanto que, para o parâmetro c não ocorrem grandes mudanças nos valores. A razão do parâmetro N apresentar valores menores que no estado sinterizado, está relacionada com a superfície do grão, cuja rugosidade diminui além de melhorar a sua definição;
- (d) o grau de alinhamento do eixo c afeta os parâmetros c e N . Um melhor alinhamento produz uma coercividade menor com o decréscimo de c , que é superada pela redução em N . Uma melhoria no grau de alinhamento conduz a redução da coercividade devido a um aumento no campo desmagnetizante interno. A coercividade depende dos grãos adjacentes, isto é, a interação dos grãos não deve ser desprezível. Este acoplamento é minimizado em magnetos isotrópicos, onde grãos adjacentes são, em geral, não orientados na mesma direção que os campos criados na magnetização reversa, onde os vizinhos são efetivamente ímãs orientados; e

- (e) a relação entre c e N pode ser expressa por: $N = 1,865 c + 0,38$. Os parâmetros envolvidos nesta relação dizem respeito ao grau de isolamento magnético e o grau de alinhamento do eixo c dos grãos magnéticos.

A remanência, a coercividade intrínseca e também o produto de energia máximo são propriedades que apresentam uma relação com a microestrutura e com os parâmetros microestruturais.

A remanência é uma propriedade que depende, basicamente, da fração volumétrica (das fases presentes na microestrutura) e do grau de alinhamento das fases magnéticas. Os parâmetros microestruturais incluem o tamanho, forma e características das superfícies dos grãos da fase magnética bem como da distribuição dos precipitados, defeitos da segunda fase e das propriedades magnéticas das fases presentes. Estes parâmetros estão relacionados com as condições de processamento e contribuem para o comportamento a ser apresentado pelo ímã permanente.

3 TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, após intensas pesquisas relatou a descoberta de um novo tipo de radiação que foi anunciada no encontro de dezembro, do mesmo ano, da Sociedade Físico - Médica de Würzburg: "Deduziu-se corretamente que a radiação invisível, passando através do ar, emitida dentro de um tubo, excitava a fluorescência de uma tela de platinocianida de bário". Esta radiação foi denominada raios X devido ao desconhecimento de sua natureza até então. Por esta descoberta, Röntgen recebeu o prêmio Nobel de Física em 1901.

Max von Laue, em 1912, descobriu que os raios - röntgen, ou raios X, poderiam ser difratados ou espalhados pelo perfeito ordenamento dos arranjos dos átomos no cristal. Seu principal interesse, naquela época, estava direcionado no sentido de estabelecer a natureza dos raios X. Neste ano, a difração de raios X por um cristal foi descoberta provando a natureza ondulatória desta radiação, que conduziu a uma nova metodologia de investigação da estrutura da matéria.

O desenvolvimento da cristalografia de raios X revelou a maneira pela qual os átomos estão arranjados nas diferentes formas da matéria mas, também, trouxe informações sobre a natureza das forças entre os átomos e as propriedades da matéria. Este conhecimento permitiu uma fundamental revisão dos conceitos em outros campos da ciência bem como, proporcionou a von Laue um prêmio Nobel em 1914.

W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg, físicos ingleses, estabeleceram as condições necessárias para a ocorrência do fenômeno da difração de raios X por um cristal. Em 1914, a partir dos experimentos efetuados por Laue, aqueles

cientistas conseguiram dar um tratamento matemático ao fenômeno que ficou, posteriormente, conhecido como Lei de Bragg.

3.1 Difração de Raios X

Raios X são radiações eletromagnéticas de mesma natureza que a luz visível porém, apresentando menor comprimento de onda. Eles estão situados entre os raios gama e ultravioleta no espectro eletromagnético, numa faixa de comprimento de onda entre 0,1 Å a cerca de 700 Å. Os raios X de interesse na difração possuem comprimento de onda na faixa de 0,5 a 2,5 Å.

O bombardeamento por elétrons em um alvo de um elemento qualquer gera a emissão de raios X que possui uma distribuição contínua de comprimentos de onda além de linhas espectrais constituídas por várias raias de diferentes intensidades e de comprimentos de onda. A primeira delas é conhecida como radiação contínua e é provocada pela desaceleração dos elétrons do campo colombiano da eletrosfera dos átomos do alvo. As demais raias que são características do metal alvo são denominadas linhas características. Estas linhas estão agrupadas de acordo com as camadas atômicas K, L, M, etc ... que juntas formam o espectro característico do metal utilizado como alvo.

Dentre elas, a camada K apresenta três comprimentos de onda importantes para o uso em difração de raios X que são: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$. Os componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ possuem comprimentos de onda muito próximos e difíceis de serem resolvidos e por isso são denominados dubletos ou simplesmente referidos como a linha $K\alpha$. De menor intensidade e menor comprimento de onda, a linha $K\beta$ pode ser separada da linha $K\alpha$ pelo uso adequado de filtros ou monocromadores.

O filtro escolhido deverá absorver o componente $K\beta$ mais fortemente que o componente $K\alpha$ devido à abrupta mudança do coeficiente de absorção entre os comprimentos de onda apresentados. Para o uso adequado de um filtro deverá ser escolhido um elemento químico cujo coeficiente de absorção limite (K_{edge}) seja aquele que apresenta o menor comprimento de onda da linha $K\alpha$ do metal alvo (Cullity, 1959; Klug & Alexander, 1974).

3.1.1 Estrutura Cristalina

No mundo antigo, os cristais exerciam um enigma fascinante ao homem. Toda matéria sólida era considerada como constituída como um material amorfo. Após a descoberta de Laue, ficou demonstrado que poucos materiais sólidos eram amorfos, ou seja, mais de 95% das substâncias químicas inorgânicas analisadas por meio de raios X eram cristalinas.

As propriedades de um material policristalino são dependentes de como os cristais individuais estão arranjados e a compreensão do fenômeno cristalográfico inicia-se a partir do estudo de um monocristal.

Um cristal é constituído por inúmeras unidades estruturais de menor dimensão cada uma pertencente a um mesmo arranjo atômico. Estas unidades apresentam uma ordem ou periodicidade no arranjo, como se fosse um padrão, que se repetem nas 3 dimensões no espaço e são conhecidas como reticulados ou redes espaciais.

Um reticulado espacial é um arranjo tridimensional "infinito" de pontos, no qual todo ponto tem a mesma vizinhança formando células de mesma identidade, que são denominadas células unitárias.

Estudos referentes à geometria dos cristais indicam que os elementos de simetria são, basicamente, de três tipos: eixos, planos e centros de simetria. O tamanho e a forma da célula unitária pode ser descrito por três vetores: \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} nas direções x, y e z, respectivamente, e são denominados eixos cristalográficos. Estes são descritos em termos dos comprimentos dos lados da célula unitária (a, b, c) e dos ângulos entre as suas faces (α , β , γ). Estes comprimentos e ângulos definem os parâmetros de rede da célula unitária.

Sete sistemas cristalinos são conhecidos e classificados como: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico, hexagonal, monoclinico e triclinico.

Bravais, em 1848, demonstrou que os sistemas cristalinos conhecidos podem estar arranjados de maneira diferente formando, no total, 14 formas de estruturas cristalinas que são conhecidas como rede de Bravais.

Os planos em uma rede cristalina podem ser representados pelos índices de Miller (hkl) que são definidos como sendo os recíprocos da fração interceptada entre o plano e os eixos cristalográficos (Cullity, 1959; Klug & Alexander, 1974).

Quando um determinado plano é paralelo a certos eixos cristalográficos, a intersecção com este eixo só se dará no infinito. Para evitar este problema é utilizado o recíproco da intersecção fracionada sendo, este recíproco considerado como zero quando o plano e o eixo são paralelos entre si.

Os vários conjuntos de planos em uma rede cristalina possuem diferentes valores de espaçamento interplanar. A distância interplanar d_{hkl} é função dos índices de planos (hkl) e das constantes cristalográficas (a, b, c, α , β , γ). A estrutura cristalina de um material pode ser determinada através do espaçamento interplanar, intensidades relativas entre as reflexões em conjunto com os dados do JCPDS – ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre of Diffraction Data).

Para o sistema cristalino tetragonal, objeto de estudo neste trabalho, os parâmetros cristalográficos, o espaçamento interplanar e o ângulo entre planos são dado por Cullity (1959) e apresentado na Tabela 2:

Tabela 2 – Parâmetros cristalográficos para a rede tetragonal

Eixos e		
Ângulos Axiais	d_{hkl}	Ângulo entre planos
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$

3.1.2 Lei de Bragg

O fenômeno da difração de raios X por cristais é resultante de um processo de espalhamento pelos elétrons dos átomos sem haver modificações no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido pelo espalhamento quando são satisfeitas certas condições geométricas. Esta relação foi postulada por W. L. Bragg e é conhecida como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

onde d é a distância interplanar para um determinado comprimento de onda λ para várias ordens n de reflexão que somente ocorrem para determinados ângulos de incidência θ .

Os padrões de difração que apresentam posição e intensidade de picos bem definidos são importantes não somente para a sua identificação mas, também, para a determinação da estrutura cristalina.

3.1.3 Difratorômetro de raios X

Um difratômetro de raios X é constituído, basicamente, pelos seguintes componentes:

- uma fonte de raios X composta pelo gerador de alta tensão e pelo tubo onde os raios X são produzidos;
- um goniômetro: e
- um detector associado a módulos eletrônicos utilizados para a detecção e discriminação da radiação além de controle, aquisição e tratamento de dados.

O gerador é basicamente um transformador altamente estabilizado que permite a seleção da tensão de excitação do tubo de raios X e da corrente aplicada no filamento.

Os tubos de raios X são dispositivos no qual ocorrem a interação de elétrons de alta velocidade com um metal alvo, com o propósito de produzir raios X. Os tubos de raios X são constituídos por dois eletrodos, o anodo (metal alvo) e o catodo (filamento de tungstênio).

Existem diferentes radiações que são empregadas em raios X e a escolha deverá ser aquela mais adequada ao tipo de substância a ser analisada. Preferencialmente, o comprimento de onda característico da radiação deverá ser maior que o coeficiente de absorção limite (K_{edge}) da substância em questão, com o intuito de prevenir a emissão da radiação fluorescente.

Atualmente, os tubos de raios X são dispositivos altamente sofisticados e são projetados procurando aumentar a intensidade dos raios X, minimizar a absorção do feixe pelas janelas do tubo bem como, evitar a contaminação da radiação como, por exemplo, o tungstênio depositado no metal alvo.

O goniômetro é um conjunto mecânico de precisão que executa os movimentos do detector e da amostra mantendo a geometria da técnica empregada. Deve possuir grande precisão na determinação das posições angulares do feixe incidente, da amostra e do detector além de, garantir uma velocidade constante para a técnica de varredura contínua.

A colimação e a filtragem do feixe acontece no goniômetro. A primeira através de um sistema de fendas e a segunda pela utilização de finas folhas de metal capazes de tornar a radiação emitida por um determinado tubo de raios X a mais monocromática possível. O sistema de fendas é composto por 4 tipos de fendas diferentes:

- fendas definidoras (soller slits): consistem de finas folhas de metal paralelas ao plano do círculo do foco e espaçadas de tal modo que o ângulo de divergência vertical do feixe que sai do tubo seja limitado. Isto é necessário uma vez que, uma grande parte do feixe forma com o círculo de foco um ângulo elevado comprometendo a resolução do pico e a precisão na sua posição;

- fendas de divergência (divergence slits, D.S.): é a que determina o ângulo de divergência horizontal do feixe. Cada equipamento dispõe de um certo número de fendas de divergência cujas aberturas, em geral, variam desde $1/6^\circ$ até 4° . Esta fenda é inserida entre o tubo de raios X e a amostra logo após as fendas definidoras;
- fendas de recepção (receiving slits, R.S.): é utilizada para limitar a largura do feixe difratado que atinge a janela do contador e está diretamente relacionada com a resolução e a intensidade dos picos difratados. Está localizada entre a amostra e o detector e, em geral, tem a sua largura entre 0,1 a 0,6 mm; e
- fendas de espalhamento (scattering slits, S.S.): limitam o espalhamento do feixe difratado que atinge o contador. Formam um par com a fenda de divergência e devem possuir a mesma abertura angular. Está localizada entre a fenda de recepção e o contador.

A intensidade da radiação está diretamente ligada a largura da fenda de divergência (D.S.) e a resolução do pico é afetada pela largura da fenda de recepção (R.S.). A utilização de fendas mais largas resultará em um aumento da intensidade difratada e diminuição da resolução, enquanto que, fendas mais estreitas produzem o efeito contrário.

Os difratômetros de raios X da atualidade são equipamentos sofisticados e totalmente controlados por computadores. Além do controle eletrônico do goniômetro e do gerador, permitem a aquisição e o tratamento de dados por meio de programas computacionais específicos para cada finalidade, como a identificação e análise quantitativa de fases cristalinas, análise de textura cristalográfica, determinação de tamanhos de cristalitos e microtensões, análise de tensões residuais entre outros.

3.1.4 Análise por difração de raios X

Algumas metodologias experimentais são utilizadas para a obtenção do padrão de difração de substâncias cristalinas. Estes métodos diferem entre si, pelo tipo de equipamento utilizado, pelo tipo de amostra e pela razão e qualidade de informações que se deseja obter sobre estes materiais. Dentre aquelas, as mais utilizadas são o método de Laue, para monocristais, e a difratometria de pó.

O método de Laue é o mais antigo e diz respeito à orientação de um monocristal. Quando um fino feixe colimado de radiação policromática incide num cristal, que permanece fixo, os planos cristalinos selecionam os comprimentos de onda que obedecem a Lei de Bragg e os difratam formando um conjunto de pontos que são detectados por um filme. Existem duas geometrias diferentes empregadas neste método, a de transmissão e a de reflexão, que dependem da posição relativa do feixe da radiação, do cristal e do filme. A única restrição a este método está relacionada com o tamanho do cristal que deverá ser menor que o feixe incidente de raios X.

A difratometria de pó foi desenvolvida, independentemente, por Debye e Scherrer na Alemanha (1916) e por Hull nos Estados Unidos (1917). Trata-se de uma técnica muito empregada em análises de raios X pois, através dela, é possível identificar inúmeras informações relativas a estrutura cristalina do material sob investigação. De uma maneira geral, esta metodologia envolve a difração de um feixe monocromático de raios X em uma amostra policristalina. Além de ser um método não destrutivo, a preparação das amostras não requer nenhum tratamento especial. O principal mérito desta técnica reside no fato que pequenas quantidades de amostra são necessárias para a análise. A amostra pode estar fisicamente na forma de pó ou de um sólido policristalino. A radiação

empregada é, geralmente, a raia de emissão característica $K\alpha$ de um tubo de raios X, filtrada ou monocromatizada por um cristal.

A técnica de difratometria de pó, para a identificação dos materiais policristalinos, tornou-se rotineira a partir de 1938 quando trabalhos pioneiros de Hanawalt, Rinn e Frevel foram publicados, apesar das vantagens e da simplicidade do método de difratometria de pó já terem sido enfatizados por Hull em 1919, os quais são:

- a) o padrão de difração é característico da substância;
- b) uma substância pertencente a uma mistura produz um padrão de difração independente das demais; e
- c) o padrão de difração indica o estado de combinação química dos elementos presentes no material.

A contribuição de Hanawalt, Rinn e Frevel neste período foi a compilação de mais de 1000 compostos químicos testados que formaram uma biblioteca de padrões de referência. Com o passar dos anos, este arquivo de difração foi aumentado, revisado e catalogado pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), atualmente ICDD (International Centre of Diffraction Data).

3.2 Orientação Cristalográfica

A maioria das propriedades físicas de materiais cristalinos tais como elasticidade, resistência mecânica, condutividade elétrica, propriedades magnéticas, entre outras, são anisotrópicas, isto é, dependem da direção cristalográfica na qual são medidas.

Em um material policristalino cada grão possui uma orientação cristalográfica diferente daquela apresentada pelos seus vizinhos. No geral, as orientações de todos os grãos podem estar aleatoriamente distribuídas em relação a alguma direção de referência. A orientação preferencial ou textura cristalográfica pode ser definida como a condição na qual a distribuição das orientações cristalinas não são aleatórias, ou seja, quando existem direções cristalográficas preferenciais de seus grãos. As texturas são desenvolvidas em todos os estágios do processo de fabricação dos materiais mas, a sua natureza representa uma função complexa que é dada pelos tratamentos mecânico e térmico ao qual o material é submetido.

Materiais magnéticos podem ter suas propriedades aprimoradas pela presença de uma orientação preferencial que é introduzida durante o processo de fabricação. Propriedades tais como, permeabilidade, coercividade e remanência estão vinculadas com a direção de fácil magnetização que, no caso dos ímãs permanentes está orientada com o eixo c da estrutura cristalina tetragonal.

A textura de um material policristalino pode ser representada por meio de figuras de pólo diretas e figuras de pólo inversas. As figuras de pólo são projeções estereográficas que mostram a variação da densidade do pólo com a orientação de um selecionado conjunto de planos cristalinos sendo que, cada figura de pólo se refere a apenas um plano cristalográfico (hkl) . Estas projeções

estereográficas são descritas em termos de sistemas de referências que correspondem às direções definidas na amostra. No caso de chapas laminadas que possuem simetria ortorrômbica as direções de referência são a direção de laminação (RD), a direção transversal (TD) e a normal ao plano superficial (ND). No caso de ímãs permanentes que possuem simetria radial a direção de referência é a do campo magnetizante.

No caso de chapas, a orientação do grão é determinada pela figura de pólo e podem ser representadas pelas direções cristalográficas paralelas a duas ou três direções de referências definidas. Por convenção, a orientação preferencial é representada pelas direções escolhidas como sendo $\{hkl\} \langle uvw \rangle$ onde, o conjunto de planos $\{hkl\}$ é paralelo ao plano de laminação e $\langle uvw \rangle$ é um conjunto de direções cristalinas paralelas a direção de laminação. No caso de materiais que apresentam simetria radial, a sua representação é feita por $\langle uvw \rangle$ que representa a direção paralela ao eixo de simetria radial.

A análise da textura cristalográfica pode ser realizada por dois modos: a análise por figuras de pólo e pela análise da função de distribuição de orientação (ODF).

A orientação em uma específica direção cristalina $\langle uvw \rangle$ pode ser determinada por duas coordenadas angulares α e β , conforme apresentado na Figura 10, onde K_c é definido como o sistema de coordenadas do monocristal e K_s como o sistema de coordenadas da amostra policristalina. Havendo a possibilidade de rotação do cristal em torno da direção cristalina $\langle uvw \rangle$ é necessário a definição de outro parâmetro que é o ângulo de rotação γ (Bunge & Puch, 1984).

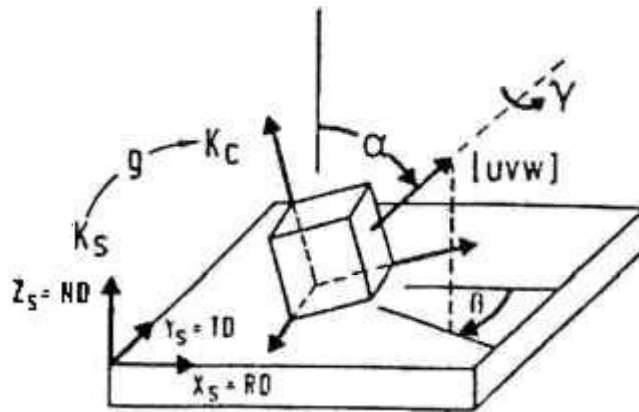


Figura 10 – Sistema de coordenadas do cristal em relação ao sistema de coordenadas da amostra.

A função de distribuição de orientação (ODF) resulta numa representação tridimensional onde as três variáveis angulares descrevem a fração volumétrica do cristal onde as orientações $g = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ são definidas por:

$$dV/V = f(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha d\beta d\gamma \quad (9)$$

Por outro lado, figuras de pólo são definidas pelas coordenadas angulares α e β quando a direção $\langle uvw \rangle$ é a normal ao plano (hkl) e a intensidade refletida é independente do ângulo de rotação γ do cristal, de acordo com:

$$dV/V = P_{hkl}(\alpha, \beta) \sin\alpha d\alpha d\beta \quad (10)$$

Para o caso de simetria axial, $P(\alpha, \beta)$ independe do valor de β , logo:

$$dV/V = P_{hkl}(\alpha) \sin\alpha d\alpha d\beta \quad (11)$$

Assim, figuras de pólo são descritas em termos de duas projeções dimensionais enquanto que, para a função de distribuição de orientação (ODF), uma representação tridimensional é necessária.

As figuras de pólo são obtidas por técnicas de difração de raios X utilizando-se dois métodos principais: o método de reflexão e o método de transmissão. Nestes métodos, é usada a relação de Bragg (equação 8) para selecionar os ângulos difratados pelos planos de apenas uma forma (hkl), excluindo-se todos os demais (Cullity, 1959; Bunge & Roberts, 1969; Klug & Alexander, 1974; Hatherly & Hutchinson, 1979; Bunge & Puch, 1984; Yu et al., 1995).

3.2.1 Figuras de pólo

A figura de pólo representa um mapa das distribuições estatísticas de um selecionado plano (hkl) para um monocristal ou para uma amostra policristalina e retrata uma completa imagem da textura apresentada pelo material (Cullity, 1959; Stuve & Faustmann, 1969; Klug & Alexander, 1974; Hatherly & Hutchinson, 1979; Wenk, 1985; Kallend et al., 1991).

Figuras de pólo são representadas em projeções estereográficas utilizadas para a descrição e análise em cristalografia geométrica onde o cristal está localizado no centro de uma esfera imaginária. Como o centro do cristal e da esfera são coincidentes, as normais podem ser desenhadas a partir de um centro único de cada plano e serem prolongadas até onde elas são interceptadas pela superfície da esfera. Estas intersecções são denominadas pólos dos planos atômicos e constituem a projeção esférica do cristal conforme mostrado na Figura 11 para um cristal de simetria cúbica.

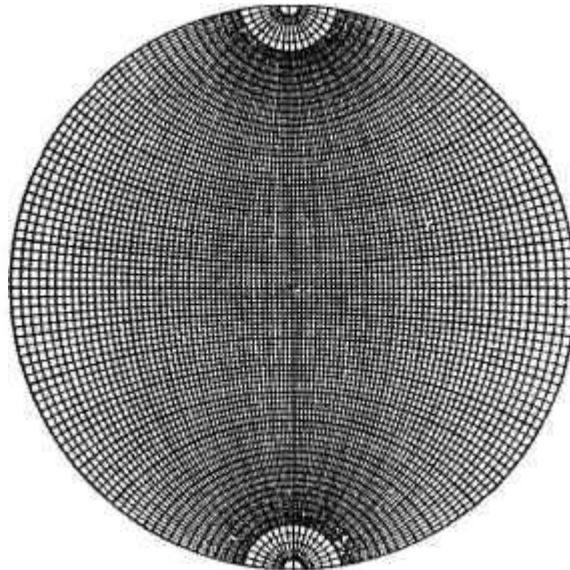


Figura 12 – Carta de Wulff com intervalos de 2°.

Os meridianos (linhas longitudinais) contemplam os grandes círculos que conectam os pólos norte e sul e as linhas de latitude são pequenos círculos que se estendem de um lado a outro, como normalizados para o globo terrestre.

Figuras de pólo diretas ou, simplesmente, figuras de pólo são obtidas pelo método de reflexão de Schulz e pelo método de transmissão, através da técnica de difração de raios X e expressam a distribuição de orientação dos cristais em relação a um plano cristalográfico selecionado.

3.2.1.1 Método de transmissão

As figuras de pólo são obtidas pela medida da intensidade difratada no detector que está posicionado em um ângulo 2θ fixo e que corresponde a um plano (hkl) conforme a Lei de Bragg. A amostra é rotacionada em relação a dois

eixos perpendiculares e que permitem a medida das intensidades difratadas por estes planos selecionados.

O método de transmissão é baseado nos trabalhos desenvolvidos por Decker, Asp e Harker em 1948 utilizando como amostra uma fina chapa preparada por ataque ou polimento químicos. Em uma determinada amostra com baixo coeficiente de absorção a orientação cristalina pode ser obtida através deste método.

Para maximizar as intensidades medidas o produto da espessura da amostra e o coeficiente de absorção devem ser igual ao cosseno do ângulo de Bragg. Na prática, a espessura do material deve ser de 1 a 2 mm, mas este valor pode variar dependendo do tipo de amostra, do plano cristalográfico escolhido e da radiação utilizada, o que torna este método de difícil execução.

Além disso, no método de transmissão há necessidade de correções de absorção devido a mudanças no volume de difração, a medida em que α torna-se menor que 90° . Nesse caso, explora-se a textura entre $\alpha = 90^\circ$ a $\alpha = 50^\circ$. Devido a isso, o método de transmissão é usado, comumente, em adição ao método de reflexão. Estes dois métodos se complementam para a obtenção da figura de pólo completa, isto é, $\alpha = 0^\circ$ a 90° e $\beta = 0^\circ$ a 360° (Cullity, 1959; Klug & Alexander, 1974; Hatherly & Hutchinson, 1979).

3.2.1.2 Método de reflexão de Schulz

O método de reflexão foi desenvolvido por L. G. Schulz (1949) e é o meio mais adequado e utilizado para a determinação das figuras de pólo. Para tal, este método necessita de um dispositivo especial que é conhecido como goniômetro ou câmara de textura.

A geometria usada no método de reflexão faz com que o ângulo 2θ correspondente à difração (hkl) permaneça fixo enquanto a amostra é animada por três tipos movimento, que são:

- rotação em torno do eixo da câmara de textura descrita pelo ângulo α ;
- rotação da amostra em relação a um eixo normal a sua superfície descrita pelo ângulo β ; e
- oscilação simples lateral que melhora a estatística das medidas de textura pelo aumento do número de grãos analisados, descrita pela oscilação γ .

O arranjo geométrico utilizado no método de reflexão de Schulz é apresentado na Figura 13.

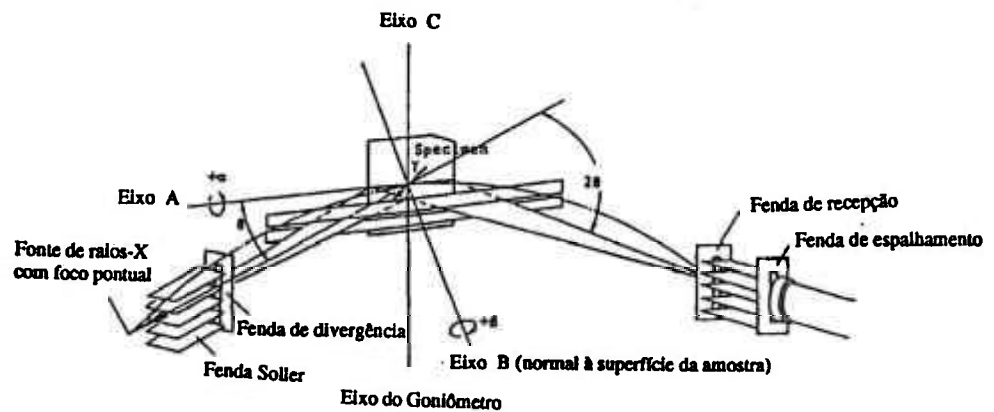


Figura 13 – Geometria utilizada no método de reflexão de Schulz.

Um feixe de raios X proveniente de um tubo é limitado pela fenda Soller e colimado pela passagem através de uma fenda horizontal estreita (fenda de divergência) até chegar a amostra. O círculo do goniômetro é ajustado pela rotação em torno do eixo c , fazendo com que os ângulos incidentes e difratados sejam iguais. A condição de difração necessária é escolhida estando as fendas de recepção e do contador na posição do ângulo 2θ . A intensidade difratada é medida e coletada para cada ângulo de rotação α e β .

Nos modernos equipamentos comerciais, toda a operação de ajuste do goniômetro é controlada por programas computacionais, fixadas pelo operador, que estabelecem as rotinas de varredura.

O método de reflexão permite a exploração das texturas em até, aproximadamente, $\alpha = 75^\circ$. Para maiores valores de α os desvios das condições de desfocalização tornam-se significativos, fazendo com que haja diminuição nos valores das intensidades ocasionando um progressivo alargamento do feixe refletido devido à diferença entre a área irradiada em função do ângulo α .

Para se efetuar as correções de desfocalização são utilizados alguns ajustes que tendem a atenuar este efeito, tais como, a utilização de uma estreita fenda de divergência, uma fenda de recepção mais larga e realizar medidas em uma amostra sem textura onde a intensidade é constante.

A grande vantagem do método de reflexão é a de não haver necessidade de correção da absorção, em função do ângulo α , o que facilita a preparação da amostra (Cullity, 1959; Klug & Alexander, 1974; Hatherly & Hutchinson, 1979; Puch et al., 1984; Pernet et al., 1993).

3.2.2 Avaliação da textura

Existem diferentes metodologias para a avaliação das texturas sendo estas baseadas em técnicas de difração de nêutrons, elétrons e raios X.

A difração de nêutrons apresenta-se como uma técnica mais dispendiosa e menos acessível devido ao aparato requerido para a geração do feixe de nêutrons. A grande penetração do feixe de nêutrons apresenta a vantagem de permitir a análise de uma ampla área do material e é especialmente adequada para a análise de materiais que apresentem grandes tamanhos de grãos onde, os métodos de difração de raios X não permitem uma adequada estatística de amostragem.

A difração por nêutrons, além de produzir uma melhor estatística, não necessita de correções de intensidade quanto à absorção (Hatherly & Hutchinson, 1979; Wenk, 1985; Pernet et al., 1993).

A técnica por difração de elétrons permite a caracterização da orientação individual dos grãos em regiões relativamente pequenas da microestrutura. Este procedimento era bastante cansativo e apresentava resultados semi-quantitativos. Atualmente, estas dificuldades são contornadas com o desenvolvimento de sistemas que captam e processam as linhas de Kikuchi determinando, automaticamente, a orientação de cada grão. Este sistema é conhecido como difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Esta técnica está acessível em alguns microscópios eletrônicos, de varredura ou de transmissão.

A técnica de difração de raios X apresenta-se como uma metodologia de mais fácil utilização, apesar de não exibir uma melhor estatística de amostragem dos grãos devido à baixa penetração de análise da superfície da amostra. Dentre os principais métodos de representação das texturas, podemos citar: os

difratogramas, as figuras de pólo de Schulz, as figuras de pólo inversas e a função de distribuição de orientação (ODF).

Estudos têm sido conduzidos e apresentados na literatura com o intuito de correlacionar o perfil de orientação e as propriedades magnéticas dos ímãs, visto ser a determinação do grau de alinhamento cristalográfico, um parâmetro difícil de ser medido e analisado. Várias técnicas têm sido utilizadas para avaliar a textura cristalográfica e cada uma delas apresenta limitações que estão relacionadas às dificuldades experimentais em relação à metodologia empregada.

Givord et al. (1985) utilizaram ímãs de NdFeB e SmCo₅ para estudar a distribuição da orientação dos grãos por difração de raios X. De acordo com os autores, a remanência é uma propriedade diretamente dependente do grau de alinhamento dos cristais e uma medida quantitativa para a sua avaliação pode ser conseguida pela comparação entre as intensidades relativas das reflexões de Bragg para alguns planos cristalográficos (hkl). Eles utilizaram esta metodologia onde as intensidades obtidas, para determinados planos (hkl) em uma amostra policristalina não orientada, foram comparadas com as intensidades relativas apresentadas pelos ímãs. Estes resultados foram plotados em função do ângulo formado entre estes planos e a direção de fácil magnetização [001]. A curva obtida foi ajustada por uma distribuição gaussiana e comparada com curvas de magnetização, revelando que a desorientação das partículas conduz a redução de 10% na indução remanente.

A orientação preferencial ou alinhamento cristalográfico dos ímãs permanentes de NdFeB foi estudada por Zhou et al. (1988) por difração de raios X. As amostras de NdFeB, com mesma composição, apresentaram diferentes graus de alinhamento. Na amostra alinhada aleatoriamente, observou-se um grande número de linhas de difração enquanto que na amostra submetida a um melhor alinhamento cristalográfico foi detectada somente a presença de três fortes reflexões. Estas linhas foram identificadas como correspondentes aos

planos (004), (105) e (006). Os planos (004) e (006) são perpendiculares à direção fácil [001] na estrutura cristalina tetragonal da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e a reflexão (105) é deslocada de cerca de 15° do plano (00n). Sendo a reflexão (006) a mais intensa, esta foi adotada para a condução dos estudos realizados pelos autores. Eles concluíram que as propriedades magnéticas foram aprimoradas para as amostras submetidas a um melhor alinhamento cristalográfico.

Chang et al. (1988) utilizaram análises de figuras de pólo (006) obtidas por raios X para estudar a textura em ímãs sinterizados de NdFeB. Neste trabalho, verificou-se a relação entre a textura e as condições de sinterização, bem como o seu efeito na remanência. Eles utilizaram 3 amostras de NdFeB contendo diferentes teores de neodímio que foram preparadas por fusão a vácuo, pré-sinterizadas a 920°C e sinterizadas a 1100°C por 6 horas. Estas duas condições de sinterização foram usadas para avaliar e comparar as amostras quanto à textura e a remanência. Os autores verificaram que ocorreu uma variação significativa nas figuras de pólo (006) com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, indicando um melhor alinhamento para as amostras estudadas. Além disso, Chang e colaboradores utilizaram o índice W_{50} , que é um indicativo para a avaliação da textura, de modo a analisar o efeito do excesso de neodímio presente nas amostras que foram sinterizadas a 1070°C e a 1100°C por vários tempos. Eles observaram que houve um decréscimo nos valores de W_{50} , para ambas temperaturas estudadas, exceto para a amostra com maior teor de neodímio que apresentou um acréscimo nos valores de W_{50} com o aumento do tempo e temperatura de tratamento.

Kawai et al. (1990) estudaram amostras de NdFeB com composição $\text{Nd}_{15,4}\text{Fe}_{77,8}\text{B}_{6,8}$ preparadas pela técnica de metalurgia do pó e submetidas a um campo magnetizante que variou entre 1 e 12 kOe. Uma amostra isotrópica foi utilizada como referência para a comparação das intensidades obtidas pela técnica de difração de raios X. As intensidades relativas foram determinadas pela razão entre as alturas das reflexões medidas para a amostra anisotrópica e as

correspondentes reflexões para o material de referência isotrópico. As intensidades relativas foram plotadas em função do ângulo θ , que é o ângulo entre a normal dos planos (hkl) e o eixo c tetragonal. Estes dados foram ajustados por uma distribuição gaussiana de modo a se obter um desvio padrão σ que atuou como um indicador do alinhamento cristalográfico. A remanência foi determinada pelo traçado da curva $M - H$ e a remanência teórica foi calculada a partir de uma expressão baseada no modelo proposto por Stoner-Wohlfarth. Os resultados mostraram que o ímã submetido a um campo magnetizante de 1 kOe apresentou um desvio padrão igual à 31° , enquanto que o magneto alinhado sob um campo de 9 kOe apresentou uma estreita distribuição com desvio padrão de 18° indicando um melhor alinhamento. De acordo com os autores, o desvio padrão varia inversamente com o campo magnético aplicado e os valores da remanência, tanto os determinados quanto os calculados, aumentaram conforme o campo magnético aplicado e conseqüentemente foi observada uma estreita distribuição para o desvio padrão.

Chin et al. (1992) usaram a técnica de difração de raios X associada às medidas magnéticas para avaliar a orientação dos ímãs de NdFeB durante a compactação uniaxial sob um campo magnético de 1,2 T nas direções perpendicular e paralela bem como a compactação isostática a frio. As amostras de NdFeB foram preparadas pela técnica de metalurgia do pó. Eles verificaram que os melhores resultados obtidos em relação ao alinhamento cristalográfico, foram conseguidos com a compactação na direção paralela ao invés da compactação isostática a frio. Assim, eles estudaram a evolução da orientação dos pós de NdFeB durante os diferentes tipos de compactação considerando ainda, o tamanho e forma das partículas e as energias magnetoestática e magnetoelástica. A energia magnetoelástica apresentou-se como um fator determinante no alinhamento dos planos (00 ℓ) na compactação uniaxial, enquanto que, a energia magnetoestática apresentou um papel similar na compactação isostática a frio.

Meisner & Brewer (1992) estudaram o alinhamento cristalográfico em materiais magnéticos anisotrópicos através da análise dos espectros de difração de raios X. Esta análise consistiu no ajuste de um espectro de difração calculado para um ímã com alto grau de orientação. Este espectro foi comparado com os dados de referência apresentados no cartão JCPDS de modo a determinar os desvios das intensidades que acompanham as orientações cristalográficas. Na determinação deste espectro considerou-se a intensidade de cada pico de difração onde a direção normal dos planos difratados foi relacionada com uma direção arbitrária. Este espectro calculado serviu como padrão para a medida dos desvios da intensidade dos picos de difração e foi aplicada a outras amostras magnéticas com diferentes graus de orientação, conduzindo a determinação de um fator que representou o alinhamento cristalográfico para cada amostra.

Lima et al (1994) estudaram a correlação entre o comportamento magnético com o grau de alinhamento em amostras de ímãs sinterizados de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados pela técnica de decrepitação por hidrogênio (HD). A técnica de difração de raios X foi utilizada para correlacionar as propriedades magnéticas com a textura dos ímãs. Amostras da liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, na forma de pó, foram utilizadas como padrões isotrópicos de referência. A intensidade relativa foi determinada pela medida da razão entre as intensidades das reflexões para os ímãs sinterizados anisotrópicos de PrFeB e os correspondentes padrões isotrópicos. A intensidade relativa foi então plotada em função do ângulo θ , ou seja, o ângulo entre a normal aos planos (hkl) e o eixo c tetragonal. Os dados foram ajustados por uma distribuição gaussiana de modo a se obter o desvio padrão que foi empregado como um indicador do alinhamento cristalográfico das amostras. Os ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ produzidos pela dessorção total do material HD mostraram uma estreita distribuição gaussiana com desvio padrão de $14,8^\circ$ enquanto que, os ímãs produzidos a partir do material HD apresentaram uma larga distribuição gaussiana com desvio padrão de $41,2^\circ$. Os autores verificaram que os ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados a partir do pó HD e a partir da dessorção parcial e total do material HD apresentaram diferentes propriedades magnéticas.

A coercividade intrínseca é maior nos ímãs sinterizados preparados a partir do material HD enquanto que, a remanência e o produto de energia são maiores nos ímãs produzidos pela dessorção parcial e total do material HD. O grau de orientação do cristal é maior no ímã sinterizado produzido pela dessorção parcial e total do material HD quando comparado aos produzidos com o material HD. A diferença no grau de orientação foi atribuída a redução da anisotropia da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ no pó HD.

Scott et al. (1996) estudaram a correlação entre o tamanho de grão, propriedades magnéticas e textura para ímãs de NdFeB. Três amostras com composições $\text{Nd}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ ($x = 13, 14, 15$) foram preparadas por fusão a vácuo e tratadas termicamente em $1050\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. Melhores valores de remanência e $(\text{BH})_{\text{max}}$ foram conseguidos pela minimização da oxidação dos pós e por um melhor alinhamento cristalográfico. Os valores da remanência aumentaram de 13,2 para 14,5 kG quando o teor de neodímio diminuiu de $x = 15$ para $x = 13$. Da mesma forma, os valores de $(\text{BH})_{\text{max}}$ aumentaram de 41,3 para 50 MGOe. A avaliação e a quantificação da textura foram realizadas pela técnica de difração de raios X. Comparou-se as intensidades relativas das reflexões (006) e (105) através dos difratogramas obtidos, que serviram para a determinação de uma razão entre elas. Segundo os autores, a maior razão obtida entre as reflexões está associada a um ótimo grau de alinhamento cristalográfico. As razões calculadas foram de 1,50 para o ímã de 41 MGOe (tamanho de grão = $10\text{ }\mu\text{m}$); 1,55 para o ímã de 45 MGOe ($9\text{ }\mu\text{m}$) e 1,57 para o ímã cujo $(\text{BH})_{\text{max}}$ foi de 50 MGOe ($8\text{ }\mu\text{m}$) e remanência igual a 14,5 kG.

Wang et al. (1997) verificaram os efeitos da deformação a quente e do alinhamento cristalográfico em relação as propriedades magnéticas (remanência, coercividade e produto de energia) em ímãs de NdFeB. Para tal, empregaram a técnica de difração de raios X para a obtenção de figuras de pólo (006) utilizando o método de reflexão de Schulz. Os ímãs preparados foram compactados a quente com diferentes percentuais de deformação (50, 60 e 70%). Segundo os

autores, a largura do perfil a $\frac{1}{2}$ altura, W_{50} , pode ser usada como um parâmetro que representa um índice quantitativo para a textura na qual a intensidade da reflexão (006) cai à metade do valor máximo. Assim, eles determinaram que os valores de W_{50} para as figuras de pólo (006) foram de $32,3^\circ$, $26,6^\circ$ e $18,4^\circ$ para ímãs cujos percentuais de deformação foram de 50%, 60% e 70%, respectivamente. Estes dados foram comparados com as propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs. Os autores concluíram que houve um aumento nos valores da remanência e produto de energia e uma diminuição nos valores da coercividade com o aumento do percentual de deformação aplicado.

Talijan e colaboradores (1998) estabeleceram uma correlação entre as condições de sinterização, tratamento térmico e propriedades magnéticas com a intensidade do pico de difração correspondente ao plano (111) para ímãs de SmCo_5 . Estes ímãs foram sinterizados em temperaturas na faixa de $1100^\circ - 1180^\circ \text{C}$ e submetidos a um posterior tratamento térmico sob duas condições: a 900°C e a 920°C , ambos por 90 minutos. Métodos estatísticos, por análises de regressão, foram utilizados para a avaliação dos resultados experimentais obtidos pela difração de raios X. Os autores concluíram que houve um aumento na intensidade do pico de difração correspondente ao plano (111) quando a temperatura de sinterização foi de 1040°C , para ambas temperaturas de tratamento térmico, que pode ter sido devida a um melhor alinhamento das partículas de SmCo_5 .

Ferrante e colaboradores (1999) investigaram o efeito da temperatura no processo de deformação a quente nas propriedades magnéticas exibidas pelos ímãs estudados de NdFeCuB e PrFeCuB . Além disso, eles fizeram uma correlação entre estes parâmetros com o grau de alinhamento. De acordo com os autores, um maior grau de alinhamento é obtido quando ímãs são produzidos por sinterização ao invés da deformação a quente. A partir dos difratogramas obtidos, a relação das intensidades foi plotada em função do ângulo entre a direção $[hkl]$ e o eixo c cristalográfico. As curvas foram ajustadas por uma função exponencial

que, segundo os autores, foi a mais adequada para os dados obtidos. A seguir, foi feita uma estimativa do grau de alinhamento calculado a partir da equação baseada no modelo de Stoner – Wohlfarth. Os autores concluíram que houve um ligeiro acréscimo no grau de alinhamento com a temperatura de deformação e quase nenhum efeito com o subsequente tratamento térmico, indicando que o estabelecimento da textura deve ocorrer, preferencialmente, durante o processo de deformação.

3.3 Orientação Magnética

O alinhamento magnético em ímãs permanentes é um importante fator a ser considerado para a sua aplicação bem como para as propriedades magnéticas, tais como, remanência e coercividade. A orientação magnética nos grãos dos ímãs sinterizados obtidos pela técnica de metalurgia do pó é influenciada no processo de fabricação e envolve a aplicação de um campo magnético antes e durante a etapa de compactação com o intuito de maximizar a remanência. O campo aplicado deve ser de tal magnitude capaz de favorecer a rotação de cada monocristal permitindo que o alinhamento do eixo de magnetização espontânea seja paralelo a direção do campo aplicado.

A avaliação da orientação magnética dos ímãs sinterizados pode ser realizada pela observação dos domínios magnéticos utilizando efeitos ópticos-magnéticos que permitem a visualização da direção de magnetização de cada grão sinterizado embora, a área observada seja muito menor que a área alcançada nas medidas das figuras de pólo por raios X.

O conceito de domínio magnético foi introduzido por P. Weiss em 1906 de forma a explicar a razão pela qual os materiais ferromagnéticos podem existir em um estado desmagnetizado. Isto é devido as diferentes direções de

magnetização presentes nos vários domínios que permite a amostra, observada como um todo, apresentar uma neutra ou pequena magnetização mesmo quando cada domínio seja espontaneamente magnetizado até a saturação.

A literatura cita diferentes técnicas para a caracterização dos domínios magnéticos presentes em materiais ferromagnéticos. Cada uma destas técnicas apresenta limitações próprias e a escolha deve depender do tipo de informação a ser obtido, do nível de resolução desejado e do tipo de equipamento disponível (Martin, 1976; Durst & Kronmuller, 1986; Mishra, 1991; Bowman & Booth, 1997; Wang et al., 1998; Shimao et al., 1998; McCord & Hubert, 1999; Qiu & Bader, 1999).

John Kerr, em 1877, desenvolveu o efeito óptico-magnético quando examinou a polarização da luz refletida a partir de um pólo eletromagnético polido. A aplicação do efeito Kerr para o estudo em magnetismo foi introduzida por Moog e Bader, que usaram a notação SMOKE para denotar o efeito de superfície óptico-magnético Kerr (Qiu & Bader, 1999). O método tem como base à observação direta dos domínios magnéticos e na medida de seus desvios angulares em relação à direção de magnetização do ímã.

A interação óptico-magnética Kerr é uma técnica aplicada para a visualização da estrutura dos domínios da fase ϕ por meio de um microscópio óptico dotado de sistema de luz polarizada que permite a avaliação do grau de alinhamento magnético dos ímãs permanentes.

A luz polarizada é vantajosamente utilizada em metalografia ótica para revelar estruturas de grãos em metais e ligas anisotrópicas, identificar fases bem como inclusões.

O efeito Kerr baseia-se na incidência da luz polarizada sobre a superfície de uma amostra cuidadosamente polida. Na superfície ocorre uma interação entre a luz incidente e os momentos magnéticos onde, os domínios orientados em diferentes direções são refletidos a partir de uma leve rotação do plano de polarização gerando padrões visuais típicos da estrutura cristalina do material observado. Ao incidir sobre dois domínios que tenham diferentes sentidos de magnetização o feixe polarizado sofre rotação em direções opostas para cada domínio. Ao serem filtrados por um novo polarizador (analisador) alinhado a 90° com um dos novos planos de polarização, os raios polarizados em uma certa direção são extinguidos. O efeito final obtido é a geração de contrastes óticos entre domínios vizinhos que permitem visualizar e identificar a estrutura de domínios magnéticos do material. A Figura 14 apresenta o tipo de imagem que deve ser visualizado em função do plano de incidência da luz polarizada no cristal (Assis & Ferrante, 1998).

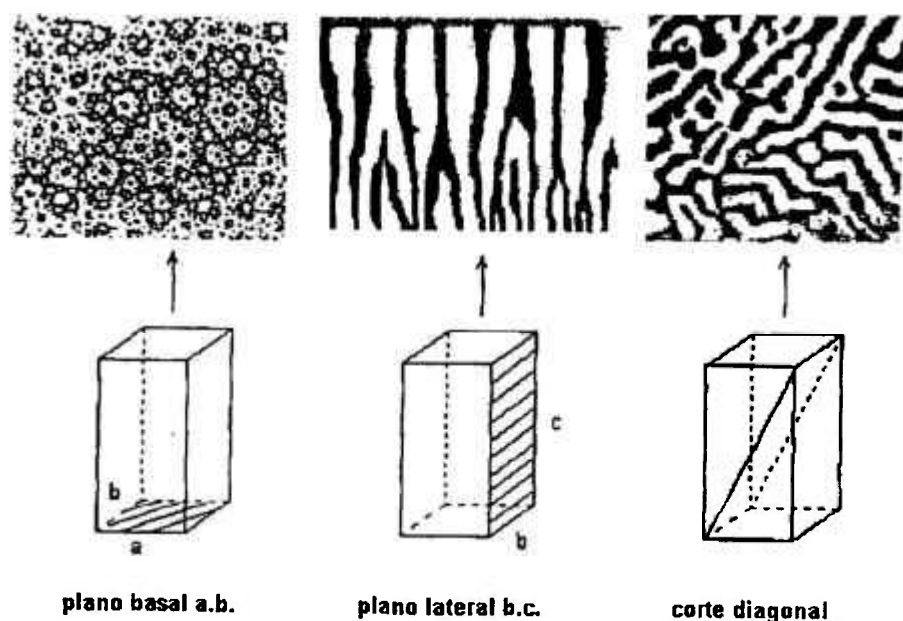


Figura 14 – Padrões de domínios observados para o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

As condições necessárias para uma boa obtenção da imagem dos domínios magnéticos, via técnica Kerr são: polimento rigoroso da superfície da amostra, superfície livre de tensão, riscos e superfície plana. O excesso de tensão resultará em uma superfície muito irregular, os riscos e superfícies com rugosidades irão proporcionar uma rotação adicional na reflexão da luz que irá reduzir o contraste ótico.

Martinez e colaboradores (1988) observaram a estrutura dos domínios magnéticos num microscópio ótico para determinar o grau de orientação em amostras de NdFeB e NdDyFeB que foi correlacionado com a viscosidade magnética. A distribuição das orientações dos grãos foi determinada por técnicas metalográficas onde as fotografias dos padrões de domínios foram obtidas pela técnica Kerr. Os ângulos entre a direção de alinhamento e a direção da parede de domínio foram medidas, em cada ponto, por uma grade colocada sobre cada fotografia. A apresentação destes dados foi através de um histograma cuja curva foi ajustada por uma distribuição gaussiana. Para as amostras de NdFeB, os autores observaram uma diferença na magnitude da viscosidade magnética que apresentou-se consistente com o grau de orientação enquanto que, a adição de pequenas quantidades de disprósio foi suficiente para a eliminação de qualquer dependência da viscosidade magnética com a textura.

Assis e Ferrante (1992) verificaram o grau de alinhamento em ímãs de NdFeB e compararam os resultados obtidos com as técnicas de compactação empregadas, a uniaxial e a isostática, para a preparação dos ímãs. Observações sob luz polarizada foram executadas em amostras cortadas paralelamente a direção de alinhamento onde a técnica Kerr foi empregada para a revelação dos domínios magnéticos, sendo determinada a orientação de cada grão. No sentido de medir o ângulo entre a orientação individual do grão e a direção de alinhamento, diversas micrografias foram tomadas para diferentes regiões de cada amostra. A distribuição angular foi obtida pela superposição de uma grade de pontos sobre as micrografias e possibilitou a construção de um histograma. Os

resultados obtidos pelos autores mostraram que foi obtido um razoável grau de alinhamento das amostras e entre as duas técnicas de compactação empregadas, a uniaxial e a isostática, esta última exibiu um melhor grau de alinhamento.

A análise do grau de alinhamento magnético em diferentes regiões nos compactados a verde quando as partículas são submetidas a diferentes pressões de compactação, uniaxial e isostática, foi o estudo conduzido por Assis et al. (1994). Um ímã com composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ foi preparado por fusão a arco e subseqüentes etapas. Na compactação uniaxial, o pó foi alinhado sob um campo de 3,7 T e compactado sob pressões de 100, 200 e 300 MPa com punção magnética paralela a direção de alinhamento. Na compactação isostática a pressão utilizada foi de 160 MPa e o alinhamento na direção longitudinal. O alinhamento magnético foi verificado pela técnica Kerr e para diferentes regiões das amostras foram obtidas micrografias que superpostas a uma rede de pontos permitiu a medida angular para cada domínio observado. Os resultados mostraram que a compactação isostática é o método de compactação mais apropriado para o processamento dos ímãs de NdFeB.

Em outro trabalho, Assis e Ferrante (1995) utilizaram diferentes tempos de sinterização para a preparação dos ímãs de NdFeB e correlacionaram este efeito com o grau de orientação das amostras. A textura magnética dos compactados a verde e das amostras sinterizadas foi determinada pelo efeito Kerr onde a visualização dos domínios magnéticos foi possível. De acordo com os autores, a micrografia observada é composta pela fase ϕ que se encontra circundada pela fase rica em neodímio. A direção de fácil magnetização destes cristais é perpendicular ao plano basal significando que para uma amostra orientada a direção cristalográfica c deve ser paralela a direção de alinhamento. Com os dados obtidos, um histograma foi construído onde a distribuição angular foi plotada em função do ângulo entre a direção c e a direção de alinhamento.

Segundo os autores, a evolução da textura magnética ficou evidenciada no decorrer dos tempos utilizados na sinterização.

Shimao e colaboradores (1998) examinaram amostras de NdFeB compactadas em diferentes formatos que foram avaliadas pela técnica Kerr, pela observação dos domínios magnéticos, com a intenção de controlar a orientação magnética do pó durante o estágio de compactação. Nesta etapa, as amostras foram compactadas sob dois formatos: um deles na forma de arco e o outro na forma cilíndrica. Além disso, os autores fizeram modificações no material utilizado para o conjunto matriz-punção. As observações sob luz polarizada forneceram uma estimativa da orientação de cada grão e os autores verificaram a presença de domínios magnéticos bem como dos domínios do tipo labirinto (maze). Neste estudo, eles procuraram controlar a orientação magnética dos pós durante o estágio de compactação pela mudança no projeto do conjunto de compactação. Para as amostras compactadas na forma de arco foi utilizado um conjunto no qual a matriz e as punções eram de aço e em outro experimento, este material foi substituído por um metal duro não magnético. Da mesma forma, para as amostras compactadas na forma cilíndrica utilizou-se o aço como material do conjunto matriz-punção que foi, posteriormente, substituído por um metal duro de baixa magnetização de saturação. Os resultados mostraram que o alinhamento magnético, para ambas amostras, foi fortemente afetado pelas propriedades magnéticas bem como pelo projeto do conjunto de compactação. Os resultados mais favoráveis foram observados para o conjunto fabricado com o material não magnético, no caso das amostras compactadas na forma de arco, e quando o material foi aquele de baixa magnetização para as amostras compactadas na forma cilíndrica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Ímãs sinterizados com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ são objeto de estudo neste trabalho que visa correlacionar o grau de alinhamento cristalográfico, obtido pela análise por difração de raios X, com as propriedades magnéticas exibidas pelos ímãs.

Os ímãs foram preparados pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD). Diferentes tempos de moagem foram utilizados para o processamento dos ímãs. Além disso, amostras provenientes da dessorção parcial e total do hidrogênio, obtidas a partir do material decrepitado, foram também investigadas em relação a um único tempo de moagem. Todas as amostras foram preparadas na Universidade de Birmingham, Inglaterra.

A complementação deste estudo foi feita pela caracterização microestrutural obtida por microscopias ótica e de varredura que propiciaram a observação dos domínios magnéticos, bem como a verificação das fases presentes nos ímãs de PrFeB.

4.1 Codificação das Amostras

Para uma melhor compreensão, as amostras foram divididas em três séries:

- série HD (material obtido pelo processo HD);
- série PD (material obtido pela dessorção parcial do material HD); e
- série TD (material obtido pela dessorção total do material HD).

As amostras foram codificadas de acordo com um critério alfanumérico, onde as letras indicam a série estudada seguida por números que representam os tempos de moagem a que estas amostras foram submetidas na sua preparação. Adicionalmente em determinadas amostras aparece a letra A indicando que esta foi submetida ao tratamento térmico posterior a sinterização. Assim, por exemplo, a amostra HD18 representa o ímã preparado pelo processo HD submetido a um tempo de moagem por 64,8 ks (18 horas) e sinterizado. A amostra HD18A foi preparada sob as mesmas condições sendo submetida, posteriormente, ao tratamento térmico. A mesma codificação tem validade para os ímãs preparados pela dessorção parcial (PD) e total (TD) do hidrogênio a partir do material HD.

4.2 Obtenção e Propriedades Magnéticas dos Ímãs de PrFeB

Ímãs de PrFeB foram obtidos a partir do processamento da liga bruta de fusão pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD) cuja composição é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição da liga Pr – Fe – B .

% Atômica	% em Peso		
	Pr	Fe	B
Pr ₁₆ Fe ₇₆ B ₈	35,0	63,7	1,30

4.2.1 Série HD

No processo de decrepitação por hidrogênio (HD) a liga bruta de fusão é colocada sob vácuo sendo o hidrogênio introduzido sob pressões de 1 a 10 bar. O material decrepitado é transferido para um moinho de bolas, com atmosfera protetora de nitrogênio, onde é submetido à moagem por tempos compreendidos entre 32,4 ks e 162,0 ks (9 e 45 horas). Os pós resultantes são alinhados sob um campo magnético de 6 T e compactados isostaticamente. Os compactados são sinterizados a 1060 °C por 1 hora e suas propriedades magnéticas determinadas em um permeâmetro. O tratamento térmico, após a sinterização, é conduzido sob vácuo a temperatura de 1000 °C por 24 horas, sendo as medidas magnéticas refeitas (Figura 8). As propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, preparados pelo processo HD (antes e após o tratamento térmico) foram determinadas por Faria (1996). A Tabela 4 apresenta estes resultados.

Tabela 4 - Propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$

CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO		Br (T) (± 0,02)	μ_0 iHc (T) (± 0,02)	(BH)max (kJ/m ³) (± 5)	SF (± 0,02)
Sinterizadas	HD9	1,01	1,36	190	0,62
	HD18	1,09	1,49	234	0,77
	HD27	1,10	1,32	228	0,79
	HD36	1,11	1,43	229	0,75
	HD45	1,14	1,39	248	0,84
Tratamento térmico	HD18A	1,09	1,75	232	0,81
	HD27A	1,12	1,67	245	0,89
	HD36A	1,13	1,53	245	0,81
	HD45A	1,15	1,49	255	0,93

4.2.2 Série PD

O fluxograma para a preparação dos ímãs de PrFeB obtidos pela dessorção parcial do hidrogênio, via processo HD, é mostrado na Figura 15.

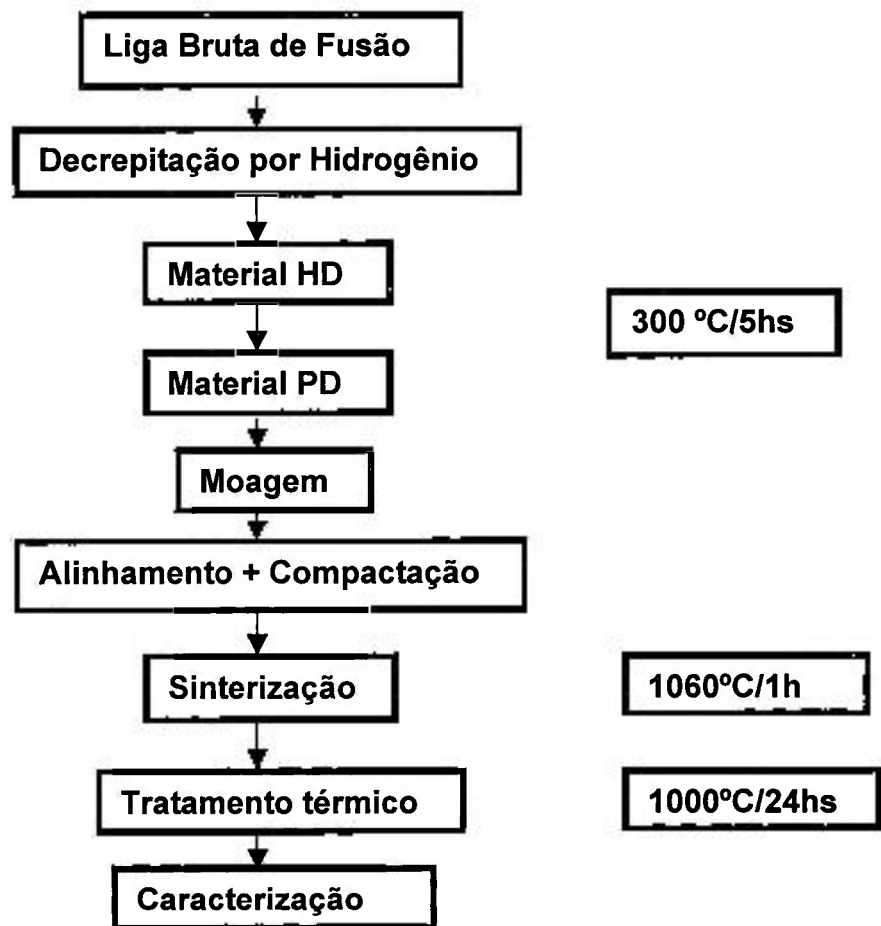


Figura 15 – Fluxograma para obtenção do material PD.

Os pós obtidos, via dessorção parcial (PD), foram preparados a partir dos hidretos decrepitados através de um tratamento térmico conduzido em vácuo a 300 °C por 5 horas. O material resultante é transferido para um moinho de bolas onde foi submetido à moagem por um único período de tempo e igual a 64,8 ks (18 horas). Na seqüência, as amostras foram sinterizadas e tratadas termicamente nas mesmas condições descritas para o material HD.

A Tabela 5 apresenta as propriedades magnéticas determinadas para os ímãs PD.

Tabela 5 - Propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs PD

CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO		Br (T) ($\pm 0,02$)	μ_0 iHc (T) ($\pm 0,02$)	(BH)max (kJ/m ³) (± 5)	SF ($\pm 0,02$)
Sinterizadas	PD18	1,13	1,45	247	0,66
Tratamento térmico	PD18A	1,18	1,52	280	0,93

4.2.3 Série TD

Os ímãs obtidos via dessorção total (TD) foram preparados utilizando a mesma rota de processamento, ou seja, a partir do hidreto decrepitado o tratamento conduzido para a total dessorção foi realizado em temperatura de 600°C por 5 horas. A partir daí, este material foi submetido aos mesmos tratamentos subseqüentes para as amostras decrepitadas, conforme o esquema ilustrado na Figura 16.

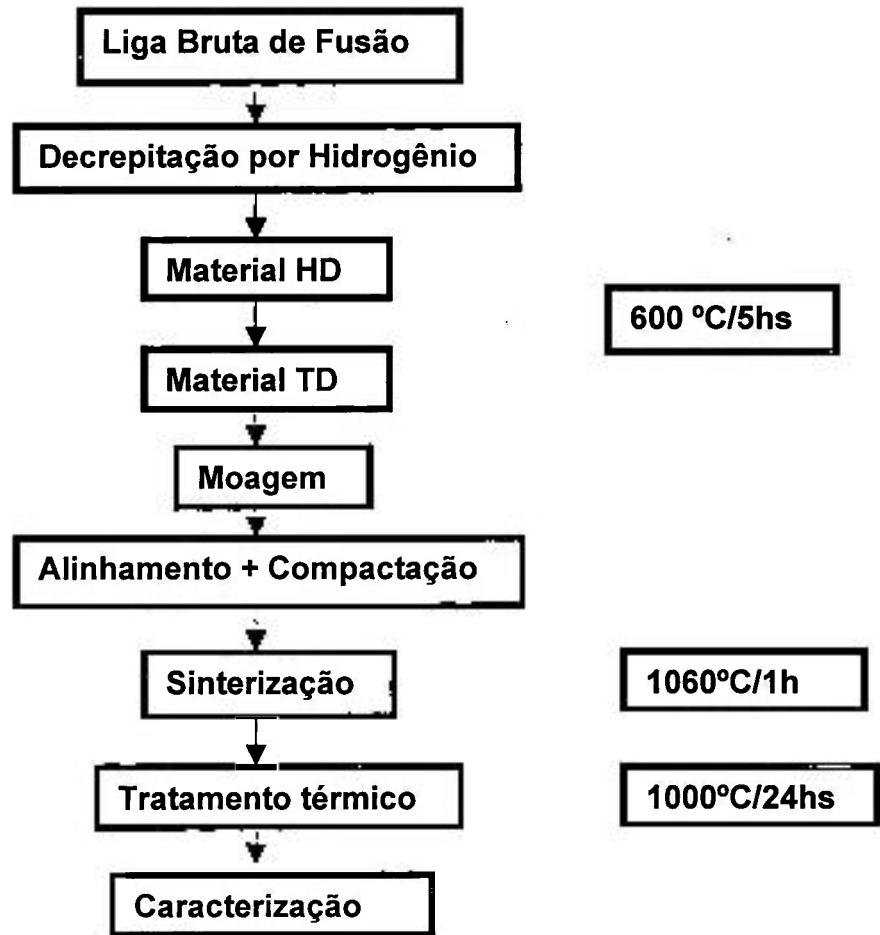


Figura 16 – Fluxograma para obtenção do material TD.

Da mesma forma que no material PD, os pós resultantes da dessorção total (TD) foram submetidos a um único tempo de moagem igual a 64,8 ks (18 horas).

As propriedades magnéticas obtidas para estes ímãs são mostradas na Tabela 6 .

Tabela 6 - Propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs TD

CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO		Br (T) (± 0,02)	μ_0 iHc (T) (± 0,02)	(BH)max (kJ/m ³) (± 5)	SF (± 0,02)
Sinterizadas	TD18	1,20	0,99	253	0,73
Tratamento térmico	TD18A	1,22	1,06	287	0,79

4.3 Formato e esquema de corte das amostras

Ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ produzidos pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD) foram obtidas na forma cilíndrica estando o eixo de alinhamento paralelo ao eixo do cilindro. As amostras a serem analisadas, neste trabalho, foram cortadas no sentido paralelo e perpendicular a direção de alinhamento, conforme esquematizado na Figura 17.

Amostras dos magnetos permanentes na forma cilíndrica foram analisadas por difração de raios X para a obtenção dos difratogramas e figuras de pólo para a avaliação da evolução do grau de alinhamento cristalográfico. Estas amostras também foram utilizadas para a verificação das fases presentes nos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ utilizando microscopia eletrônica de varredura (superfície A).



Figura 17 – Esquema de corte das amostras.

A revelação dos domínios magnéticos dos ímãs analisados foi propiciado pelo corte longitudinal das amostras, representado pela superfície B, cujos domínios foram observados por microscopia ótica.

Neste trabalho foram analisadas 13 amostras de ímãs permanentes de PrFeB com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparadas pelo processo HD e, também pela dessorção parcial e total do hidrogênio.

As 13 amostras que compõem as séries HD, PD e TD foram analisadas pela técnica de difração de raios X com o objetivo de obter-se as figuras de pólo correspondentes aos planos (004) e (105). A reflexão (006) não foi adotada no presente estudo por ter apresentado difração vizinha, verificado pelos difratogramas, que pode interferir na determinação das figuras de pólo. Além disso, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para a identificação das fases presentes.

A amostra HD9 por apresentar baixo grau de orientação foi escolhida para iniciar o estudo da caracterização magnética obtida por microscopia ótica, via Efeito Kerr. Além desta, os domínios magnéticos foram observados para as amostras HD27 e HD27A (médio grau de orientação) e para as amostras HD45 e HD45A (alto grau de orientação).

4.4 Caracterização cristalográfica

A textura ou orientação cristalográfica foi determinada para cada amostra de ímã permanente de PrFeB onde foram obtidas as figuras de pólo (004) e (105). A técnica de difração de raios X foi empregada usando um difratômetro de raios X, modelo RINT 2000, marca Rigaku, com goniômetro de textura e software de controle e aquisição de dados. Para tal foi utilizada a radiação $\text{CrK}\alpha$ ($\lambda = 2,29092 \text{ \AA}$) que foi escolhida por apresentar uma melhor definição entre as reflexões, visto ser o comprimento de onda desta radiação elevado, além de minimizar os efeitos da fluorescência.

Nesta trabalho, utilizamos o método de reflexão de Schulz (Figura 13) para a determinação das figuras de pólo (004) e (105). Os principais parâmetros de operação são descritos a seguir:

- Método : Reflexão de Schulz
- Anodo de raios X : Cromo ($\lambda = 2,29092 \text{ \AA}$)
- Filtro : Vanádio
- Variação angular :
 - $\alpha = 0^\circ$ a 75°
 - $\beta = 0^\circ$ a 360°
- Passo : 5°

- Fendas :
 - Divergência : 1 °
 - Recepção : 4 mm
 - Espalhamento : 5 mm
 - Limitador de altura do feixe : 1,2 mm

A amostra é posicionada no goniômetro de textura de modo que a direção de magnetização dos ímãs fique paralela ao eixo de rotação β . As figuras de pólo bi e tridimensionais foram obtidas por um programa apropriado de aquisição e tratamento de dados acoplado ao difratômetro de raios X que traça as isolinhas, ou seja, as linhas de mesma intensidade. A partir do processamento desses dados e baseado na simetria radial dos ímãs, as intensidades dos planos cristalográficos foram normalizadas e plotadas em relação ao ângulo α usando-se a equação:

$$I(\alpha_j) = \frac{\sum_{i=1}^{72} f(\alpha_j, \beta_i)}{72 \cdot I(\alpha_1)} \quad j = 1, 16 \quad (12)$$

As curvas obtidas para o plano cristalográfico (004) foram ajustadas por uma distribuição Gaussiana e o $\langle \cos\theta \rangle$ foi calculado utilizando a equação indicada por Herbst & Tracy (1979) e Kawai et al. (1990):

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \exp(-\alpha^2 / 2\sigma^2) \sin\alpha \cos\alpha d\alpha}{\int_0^{\pi/2} \exp(-\alpha^2 / 2\sigma^2) \sin\alpha d\alpha} \quad (13)$$

Para o plano cristalográfico (105), as curvas de intensidade normalizada foram ajustadas por duas distribuições Lorentzianas, centradas a 0° e 15° a partir do campo magnético aplicado, e servem como um indicativo do grau de orientação das amostras avaliadas para o plano (105), principalmente, para aquelas com alto grau de alinhamento cristalográfico. A razão (L_{105}) foi calculada pela expressão:

$$L_{105} = \frac{L(\theta_c = 15^\circ)}{L(\theta_c = 0^\circ)} \quad (14)$$

A partir dos valores de $\langle \cos \theta \rangle$ foi realizada uma avaliação do teor de fase magnética presente em cada uma das amostras estudadas. A fração volumétrica da fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi estimada pela expressão indicada por Searle et al. (1982) e Kaneko et al. (1996):

$$Br = \langle \cos \theta \rangle f P I_s \quad (15)$$

onde Br é a remanência dos ímãs de PrFeB e $\langle \cos \theta \rangle$ é o grau de orientação que varia entre 0,5 para amostras isotrópicas e 1,0 para amostras que exibem um perfeito alinhamento cristalográfico. A polarização de saturação dos ímãs de PrFeB foi considerada como sendo o produto entre a fração volumétrica da fase matriz (f) e a polarização espontânea (I_s) da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($f I_s$). A densidade observada para os ímãs sinterizados de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ está próxima ao valor calculado de $7,513 \text{ g/cm}^3$ (Jinghua et al., 1987) e a densidade relativa ($P = \text{densidade do ímã} / \text{densidade teórica}$) situada na faixa de 0,96 a 0,98. Neste trabalho, o método hidrostático foi utilizado para o cálculo da densidade dos ímãs.

4.5 Caracterização microestrutural

4.5.1 Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada, neste trabalho, como uma técnica complementar para a avaliação do grau de alinhamento magnético das diferentes amostras de PrFeB estudadas. Para tal foi empregado o Efeito Kerr onde as diferentes orientações magnéticas da fase ϕ foram verificadas sob a incidência de luz polarizada proveniente de um microscópio ótico. O contraste ótico gerado permitiu a revelação dos domínios magnéticos que se apresentam como linhas paralelas ao eixo c . Seções normais à direção c permitem a visualização dos domínios magnéticos do tipo labirinto (maze). O esquema de corte dos ímãs bem como, as amostras avaliadas por este procedimento foram relatadas na seção 4.3.

A preparação metalográfica das amostras consistiu no embutimento em baquelite seguida por lixamento em água (# 360 , # 400 , # 600 e # 1000). O polimento foi realizado em pano material duro (Dur) com pasta de diamante de 3,0 e 1,0 μm sob álcool. Vale ressaltar a extrema dificuldade nesta preparação haja vista, a necessidade de um cuidadoso polimento da amostra de forma a manter a superfície livre de riscos, além de prevenir a oxidação das fases intergranulares. Não houve necessidade de ataque químico pois o contraste obtido suficiente para a diferenciação das fases presentes.

A caracterização magnética foi realizada pela medida dos desvios angulares da orientação individual dos grãos em relação à direção de magnetização. Por se tratar de um método estatístico, várias regiões de uma mesma amostra foram medidas de modo a se obter uma boa distribuição angular.

Neste estudo , foram escolhidos cinco campos em diferentes regiões onde, em média, cerca de 450 ângulos foram medidos para cada amostra analisada.

Com os dados obtidos foram construídos histogramas onde a distribuição angular dos domínios magnéticos foi determinada. As curvas resultantes foram ajustadas por uma distribuição gaussiana e o $\langle \cos \theta \rangle$ calculado para cada amostra estudada. Com este valor, foi possível fazer uma comparação com os valores de $\langle \cos \theta \rangle$ obtidos pelas análises de figura de pólo bem como, avaliar a fase magnética presente em cada imã (f_{dom}).

Considerando que a região iluminada sob luz polarizada seja composta pelos domínios magnéticos que se apresentam conforme descrito na seção 3.3, isto é, com observação dos domínios em plano paralelo com a direção de magnetização (domínio paralelo), com observação dos domínios em um plano inclinado em relação de magnetização (domínio labirinto) bem como os demais grãos que não apresentam Efeito Kerr (considerados como não magnéticos), foi possível realizar uma estimativa da fração magnética presente em cada amostra analisada ($f_{\text{área}}$).

Este estudo foi conduzido pela determinação da área de cada grão, conseguida pela medida dos comprimentos entre as diagonais principais dos grãos. No total, mais de 5000 grãos foram medidos e a avaliação do teor da fase magnética foi determinada pela expressão:

$$f_{\text{área}} = \frac{\text{Área}_{\text{domínio}} + \text{Área}_{\text{labirinto}}}{\text{Área} \cdot \text{total}} \quad (16)$$

Desta forma, uma estimativa do teor da fase magnética presente em cada imã estudado pode ser verificado por análises de figuras de pólo, por medidas de área e por medidas da distribuição angular dos domínios magnéticos. Estes

resultados foram comparados entre si e permitiram uma avaliação completa da metodologia adotada neste trabalho.

Utilizou-se nestes experimentos um microscópio ótico com iluminação de alta intensidade produzida por uma lâmpada de xenônio, marca Olympus AHMT3, acoplado a um analisador de imagens Quantimet Q600.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

A investigação da microestrutura e fases presentes nos ímãs foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL – 30, provido de detector de raios X para a análise de energia dispersiva. Entretanto, este equipamento não permite a análise de elementos leves, como o boro por não existir o detector apropriado para esta medida.

A observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com elétrons retroespalhados (BSE) para uma melhor diferenciação das fases presentes, uma vez que a intensidade de retroespalhamento cresce com a massa atômica dos átomos melhorando o contraste entre fases que apresentam diferenças consideráveis de massa atômica.

Análises por energia dispersiva (EDX) foram utilizadas com o intuito de identificar e quantificar as fases presentes nos ímãs de PrFeB. Assim, foi possível analisar com relativa facilidade a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ) e a fase rica em praseodímio. Contudo, a fase $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) presente na microestrutura dos ímãs sob a forma de boro rico, demandou um maior tempo para a sua identificação. Esta fase foi avaliada pelo discreto contraste de tonalidade em relação à fase ϕ e também pela relação entre as análises obtidas para Pr/Fe.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Orientação Cristalográfica

Amostras de ímãs permanentes com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparadas pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD), moídas por períodos entre 32,4 a 162,0 ks (9, 18, 27, 36 e 45 hs) sinterizadas e tratadas termicamente, foram analisadas pela técnica de difração de raios X com o intuito de correlacionar a evolução do grau de alinhamento cristalográfico com as propriedades magnéticas exibidas pelos ímãs. Amostras provenientes da parcial e total dessorção do hidrogênio foram também investigadas. Estas amostras foram preparadas a partir do material HD, cominuídas por 64,8 ks (18 hs) , sinterizadas e submetidas a um posterior tratamento térmico.

As principais etapas de processamento dos magnetos permanentes, via metalurgia do pó, empregando o processo de decrepitação por hidrogênio foram apresentadas nas Figuras 8, 15 e 16.

As propriedades magnéticas dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados pelo processo HD, bem como aquelas determinadas para os ímãs provenientes da parcial e total dessorção do material decrepitado são apresentadas nas Tabelas 4, 5 e 6.

No presente trabalho foram realizadas medidas para o levantamento dos espectros de raios X, figuras de pólo e determinação das curvas de intensidade

normalizada para todas as amostras estudadas. Além disso, a quantificação da fração magnética presente em cada imã foi determinada a partir das análises de figuras de pólo.

O espectro de raios X obtido para a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ bruta de fusão é apresentado na Figura 18. Nesta figura é possível observar um grande número de linhas de difração, como era de se esperar para uma amostra não orientada. A comparação deste espectro com a ficha JCPDS – ICDD nº 40 – 1156, permitiu a identificação da fase magnética $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. As intensidades relativas das raias apresentadas indicam um material sem textura. Importante notar que as reflexões (004), (105) e (006) não são raias principais.

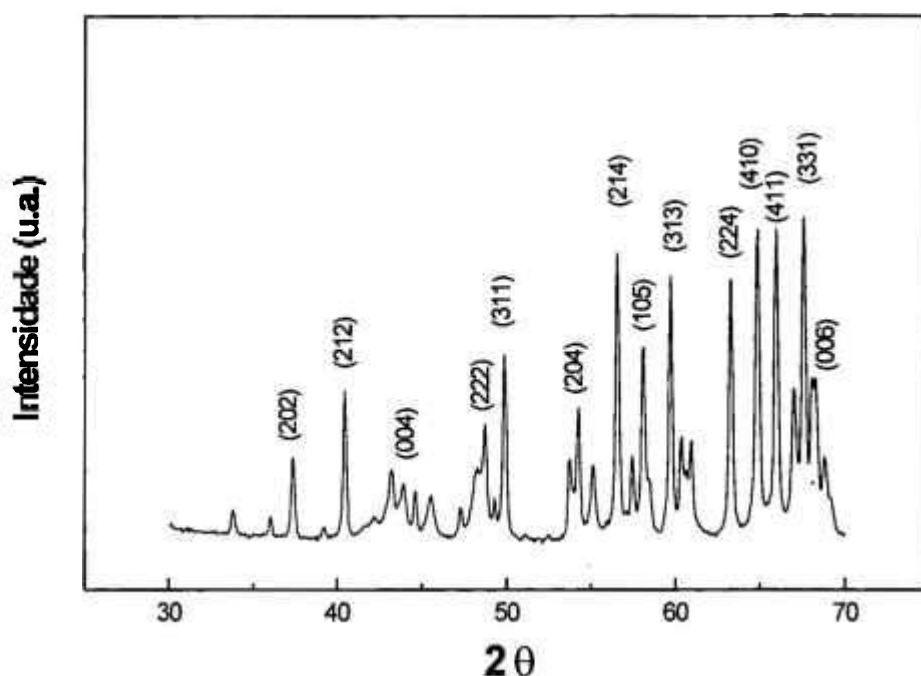


Figura 18 – Espectro de raios X para a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

Com o aumento do tempo de moagem e posterior processamento magnético, começam a se destacar três reflexões de maior intensidade que são a (004), (105) e (006) indicando o aparecimento de um certo grau de orientação

preferencial. A moagem realizada por 162,0 ks (45 hs) mostrou somente a presença destas três reflexões com alta intensidade. Este mesmo comportamento foi observado por Zhou et al. (1988) em seus experimentos.

Os difratogramas destas amostras são apresentados nas Figuras 19 e 20 onde ainda pode ser verificado, pela análise dos difratogramas, que o tratamento térmico realizado após a sinterização não provocou alterações significativas neste comportamento.

A Figura 21 apresenta os espectros de difração de raios X para as amostras das séries PD e TD. Comparando-se estes difratogramas com aquele apresentado pela série HD, submetidos ao mesmo tempo de moagem (figuras 19a e 19b), verifica-se que a remoção do hidrogênio a partir do material decrepitado favoreceu a orientação preferencial. Da mesma forma, como relatado anteriormente, a análise dos difratogramas não apresentou modificações significativas quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico.

Além das raiais de alta intensidade já destacadas anteriormente, foram detectadas nos espectros de raios X para as séries HD, PD e TD a presença de outras reflexões de menor intensidade. O espectro a ser analisado como exemplo será o da amostra HD45A (figura 20d) por apresentar maior grau de alinhamento cristalográfico.

A Tabela 7 apresenta as intensidades observadas (I_{obs}), as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões para uma amostra sem textura (ficha JCPDS – ICDD nº 40 – 1156) e o ângulo φ formado pelo plano cristalográfico (hkl) com o plano (00 ℓ).

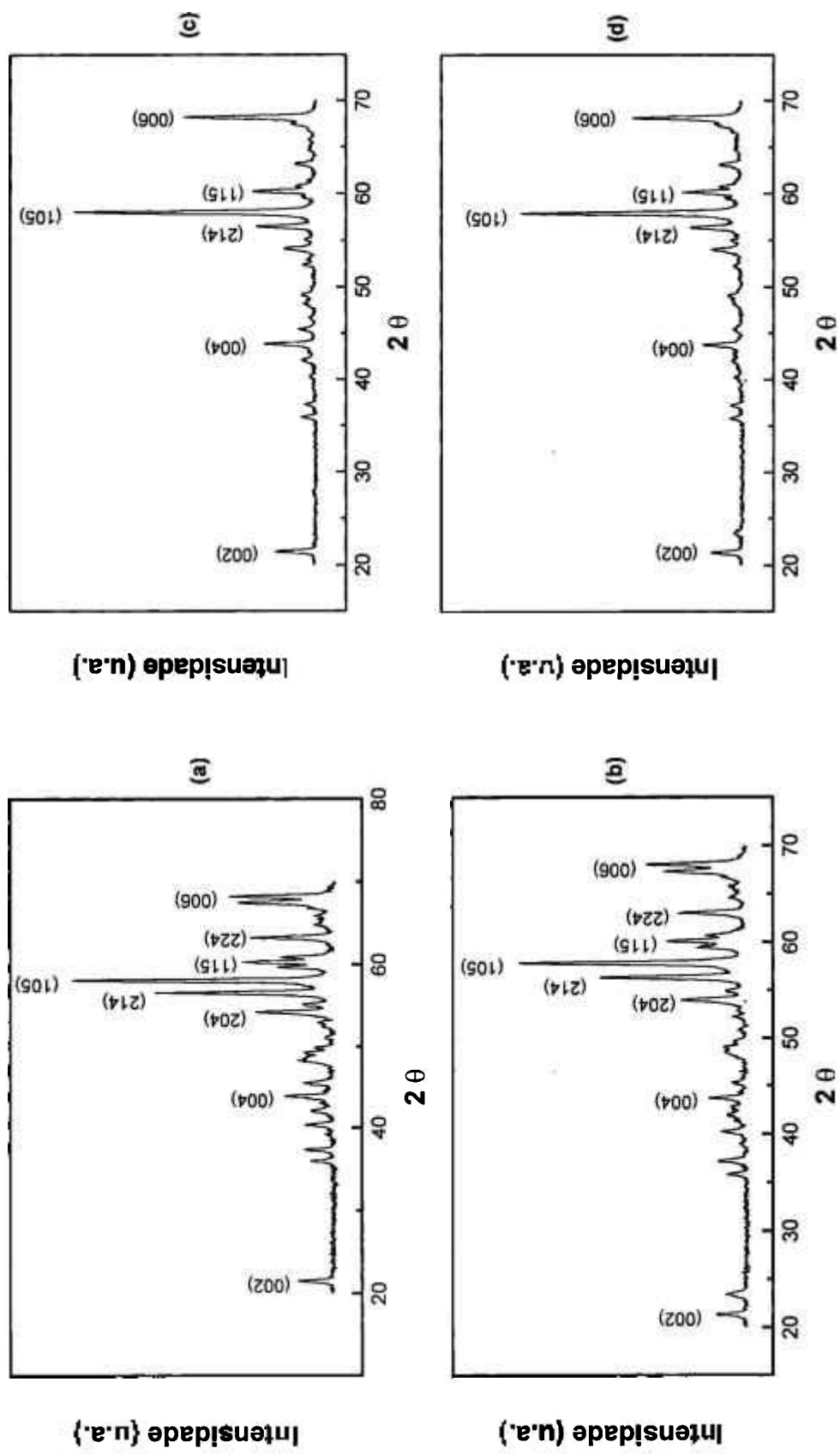


Figura 19 – Difractogramas de raios X para as amostras da série HD : (a) HD18 ; (b) HD18A ; (c) HD27 e (d) HD27A.

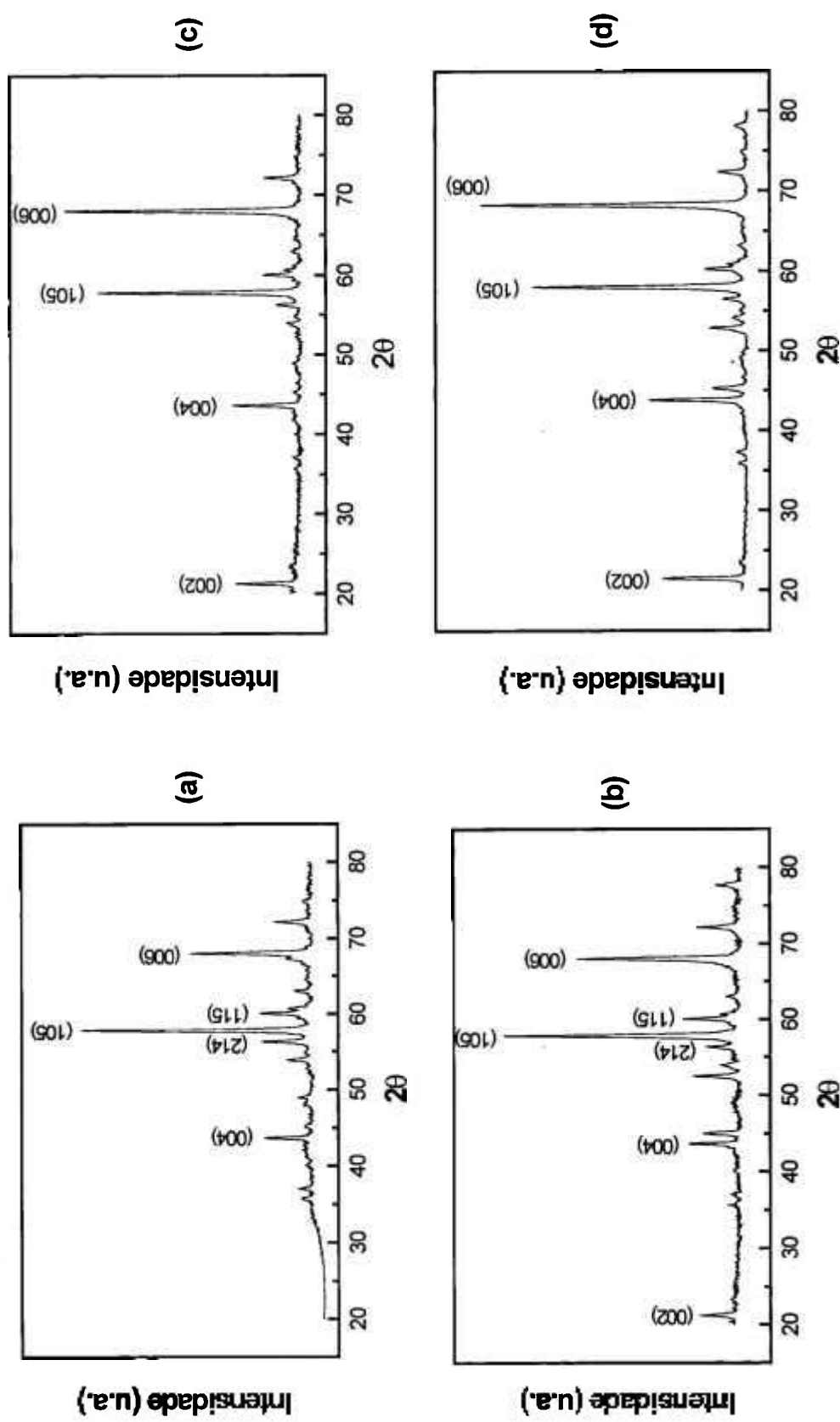


Figura 20 – Difractogramas de raios X para as amostras da série HD : (a) HD36 ; (b) HD36A ; (c) HD45 e (d) HD45A.

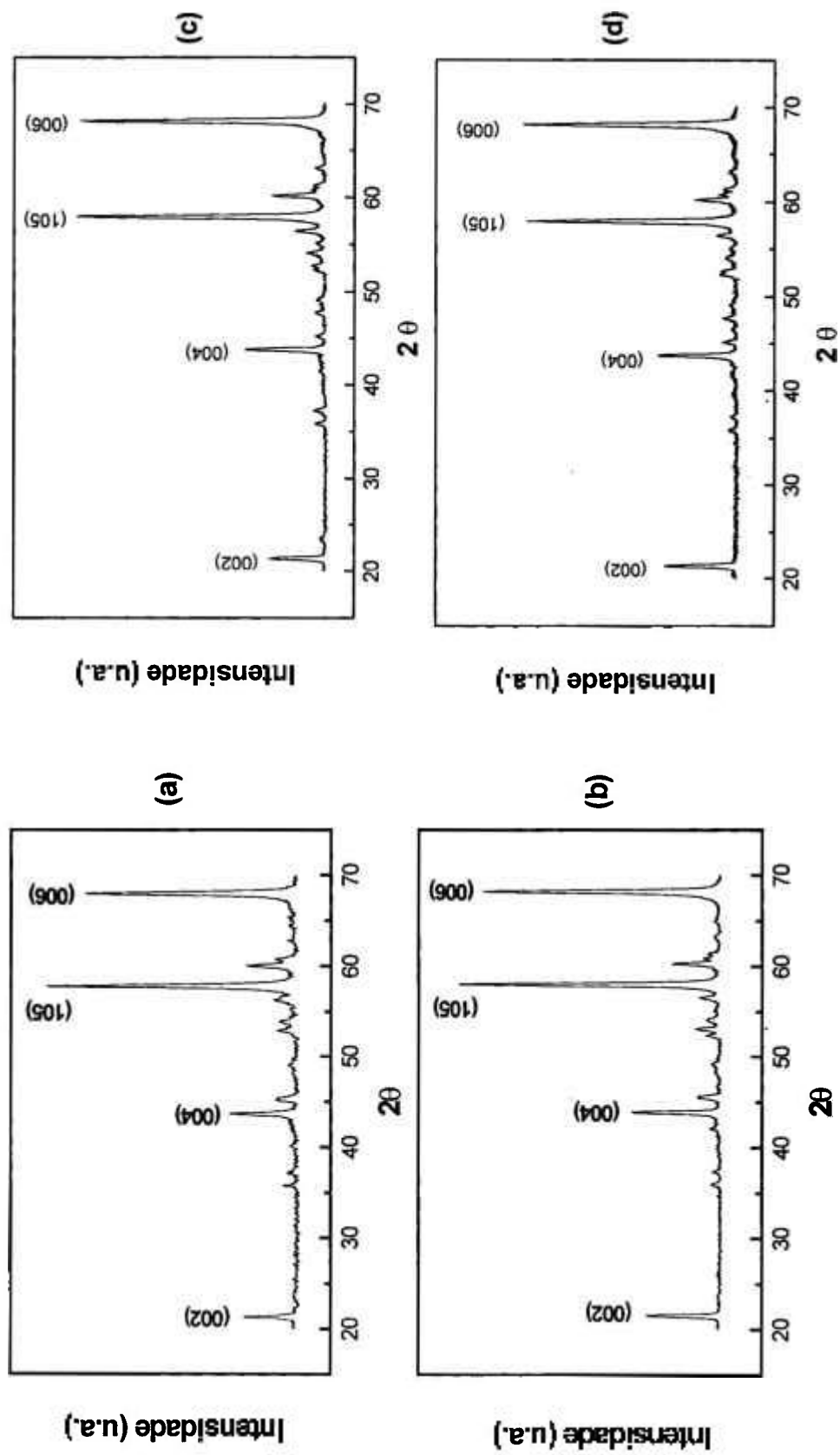


Figura 21 – Difractogramas de raios X para as amostras : (a) PD18 ; (b) PD18A ; (c) TD18 e (d) TD18A.

Tabela 7 – Variação das intensidades com o ângulo φ .

2 θ	hkl	I/I ₀	φ	
			ângulo dos planos (hkl) com (00 ℓ)	Intensidade observada
21,554	002	10	0°	Média
33,769	210	20	90°	Muito Baixa
36,022	103	20	25°	7
37,356	202	40	54°	7
40,419	212	60	58°	Muito Baixa
43,924	004	20	0°	37
44,571	221	40	76°	Muito Baixa
48,690	222	50	64°	Muito Baixa
49,252	114	15	26°	7
49,837	311	80	78°	Muito Baixa
54,177	204	50	35°	8
56,533	214	100	38°	12
58,051	105	70	15°	92
59,682	313	80	56°	Baixa
60,294	115	40	21°	19
63,264	224	80	45°	7
64,810	410	100	90°	Muito Baixa
65,910	411	80	80°	Muito Baixa
67,528	314	80	48°	Baixa
68,017	331	60	80°	Muito Baixa
68,229	006	50	0°	100
72,345	116	20	18°	15

Plotando a relação entre a intensidade observada (I_{obs}) e a intensidade relativa (I/I_0) em função do ângulo φ , podemos verificar que estas grandezas são inversamente proporcionais conforme é apresentado na Figura 22.

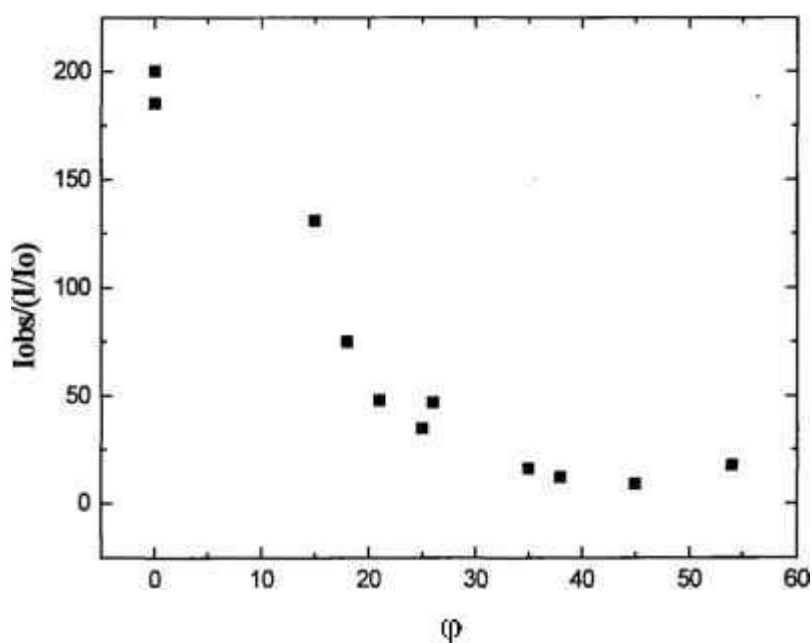


Figura 22 – Relação entre as intensidades observada e relativa em função do ângulo φ .

Este comportamento é devido ao fato que a distribuição de orientações do plano (00 ℓ) mostra uma distribuição gaussiana e simetria radial em torno da direção de magnetização. Isto poderá ser melhor visualizado quando da apresentação das figuras de pólo tridimensionais.

A representação esquemática deste fato é apresentada na Figura 23. Nesta figura temos o vetor \vec{v}_1 cujo módulo é proporcional a quantidade de planos (006) perpendiculares à direção de magnetização \vec{M} . O vetor \vec{v}_2 forma um ângulo α (mesmo ângulo de referência para as medidas de figuras de pólo) cujo módulo é proporcional aos planos (006) que estão inclinados de α em relação

aos planos (006) perpendiculares à direção de magnetização. Além disto, apresentam simetria radial em torno do vetor \vec{v}_1 . O módulo do vetor \vec{v}_2 é dado pela distribuição gaussiana. O vetor \vec{v}_3 é proporcional aos planos (hkl) que estão inclinados de φ (hkl) do plano (006) perpendicular ao vetor \vec{v}_2 e que também apresentam simetria radial em relação ao vetor \vec{v}_2 .

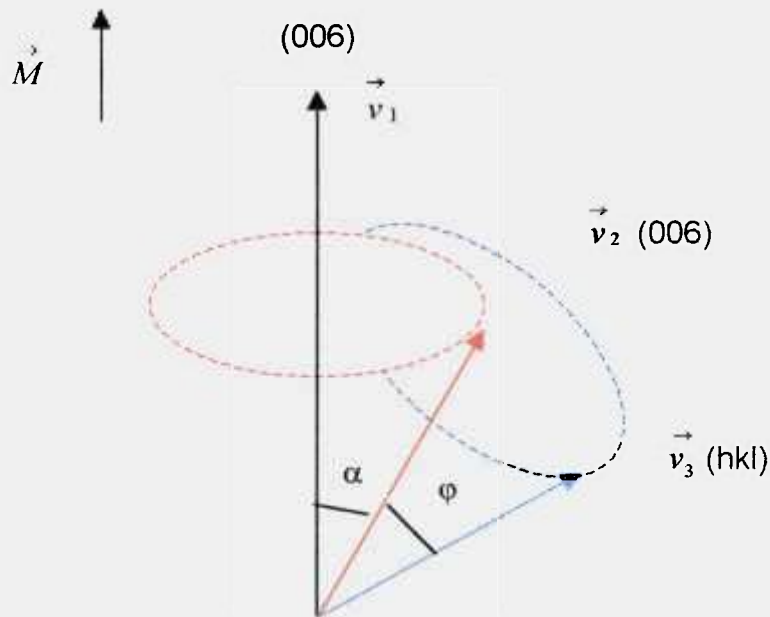


Figura 23 – Esquema representativo da distribuição de orientações dos planos (hkl) em relação ao plano (00 ℓ).

Quando $\alpha = \varphi$ (hkl) é possível detectar o aparecimento do plano (hkl), conforme Tabela 7, que são perpendiculares à direção de magnetização com intensidade proporcional a \vec{v}_2 . Portanto, quanto menor \vec{v}_2 (ou quanto maior α e conseqüentemente φ) menor será a relação de intensidades ($I_{\text{obs}}/I_{\text{lo}}$) do plano (hkl) perpendicular à direção de magnetização (vide figura 22).

Para o caso específico da reflexão (105), a intensidade relativa (I/I_0) é igual a 70% sendo que esta é de 50% para a reflexão (006), conforme cartão

JCPDS – ICDD. O ângulo entre planos φ é igual a 15° . Portanto, a reflexão (105) deve aparecer com alta intensidade, apesar de não ser um eixo magnético, conforme cálculo abaixo.

$$I_{006}(\alpha, \beta) = I(0,0) \exp(-\alpha^2 / 2\sigma^2)$$

onde $I_{006}(0,0)$ é proporcional ao número de planos cristalinos (006) perpendiculares à direção de magnetização e $I(\alpha, \beta)$ é proporcional ao número de planos cristalinos (006) na direção (α, β) , já definida em 3.2.1.2. Então:

$$I_{105}(0,0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I_{006}(0,0) \cdot \exp(-15^2 / 2\sigma^2) \cdot d\beta \cdot 2$$

$$I_{105}(0,0) = I_{006}(0,0) \exp(-15^2 / 2\sigma^2) \cdot 2 \cdot \frac{0,7}{0,5}$$

Portanto, a relação de intensidades que deve ser verificada nos difratogramas quando analisamos a superfície A, deve ser igual a:

$$\frac{I_{006}}{I_{105}} = \frac{I_{006}(0,0) \cdot 0,5}{I_{006}(0,0) \cdot \exp(-15^2 / 2\sigma^2) \cdot 2 \cdot 0,7}$$

resultando em

$$\frac{I_{006}}{I_{105}} = \frac{0,5}{1,4 \cdot \exp(-15^2 / 2\sigma^2)} = \frac{0,357}{\exp(-15^2 / 2\sigma^2)} \quad (17)$$

que é a equação final para o cálculo da razão entre as intensidades dos planos (006) e (105) a ser apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Razão de intensidades entre os planos (006) e (105) perpendiculares à direção de magnetização.

Amostra	$I_{\text{calc}} \frac{(006)}{(105)}$	$I_{\text{obs}} \frac{(006)}{(105)}$
HD18	0,41	0,48
HD18A	0,49	0,52
HD27	0,53	0,54
HD27A	0,56	0,52
HD36	0,54	0,45
HD36A	0,73	0,72
HD45	0,96	1,15
HD45A	1,22	1,21
PD18	0,81	0,92
PD18A	0,98	0,93
TD18	0,90	0,97
TD18A	1,15	1,00

Na Tabela 8 são apresentados os resultados calculados segundo a equação (17). Para tanto, os dados de $\exp(-15^2/2\sigma^2)$ foram obtidos pela distribuição gaussiana que estão apresentados nas Figuras 37 e 39. Além disto, nesta tabela é apresentado o valor experimental $I_{\text{obs}} \frac{(006)}{(105)}$ que foram obtidos dos difratogramas apresentados nas Figuras 19, 20 e 21.

Estes resultados podem ser melhor observados na Figura 24, onde o gráfico apresentado relaciona $I_{\text{obs}} \frac{(006)}{(105)}$ em função de $I_{\text{calc}} \frac{(006)}{(105)}$.

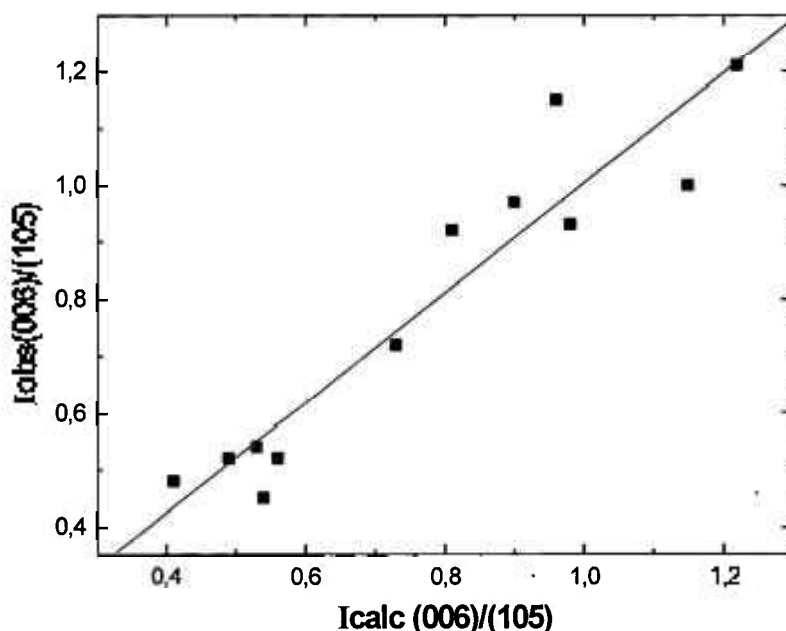


Figura 24 – Relação entre as intensidades calculada e observada experimentalmente para os planos (006) e (105).

Foi possível verificar que a correlação linear é de $R = 0,95$ com equação de reta $y = 0,968 x + 0,036$, mostrando uma boa correlação entre os valores e corroborando o proposto na Figura 23.

5.1.1 Figuras de pólo

A textura ou orientação cristalográfica foi determinada para cada amostra de imã permanente de PrFeB onde foram obtidas as figuras de pólo (004) e (105). Neste trabalho utilizamos o método de reflexão de Schulz empregando a técnica de difração por raios X.

Este estudo foi conduzido utilizando-se a direção de fácil magnetização para a estrutura cristalina tetragonal. As figuras de pólo bi e tridimensionais foram obtidas por programas apropriados de aquisição e tratamento de dados acoplados ao difratômetro de raios X que traça as isolinhas, ou seja, as linhas de mesma intensidade.

As figuras 25 a 36 apresentam, respectivamente, as figuras de pólo e a sua representação tridimensional obtidas neste trabalho para as amostras das séries HD, PD e TD. É possível verificar que as figuras 25 e 26 não contemplam a representação tridimensional que, devido à baixa orientação das amostras, não forneceram gráficos adequados para a sua apresentação.

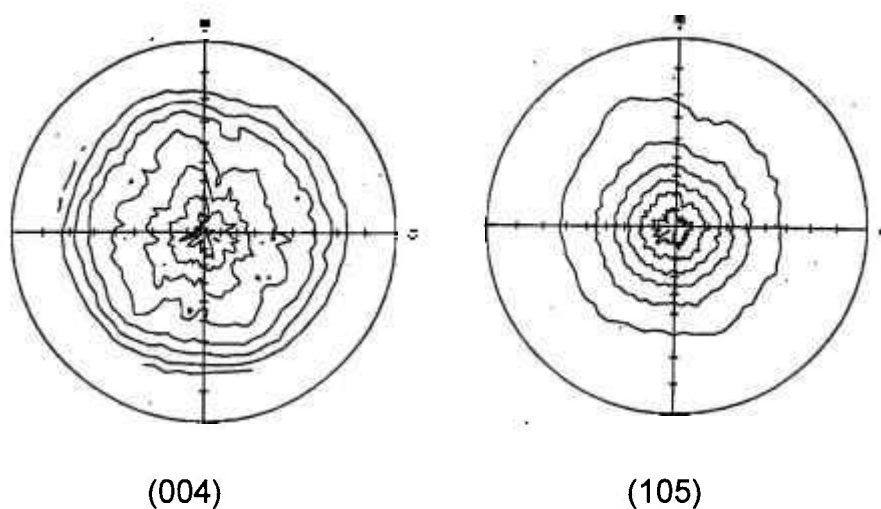
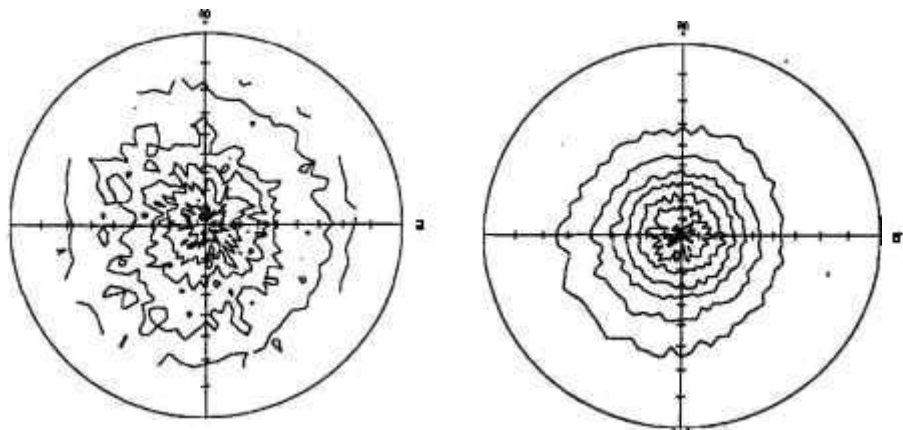


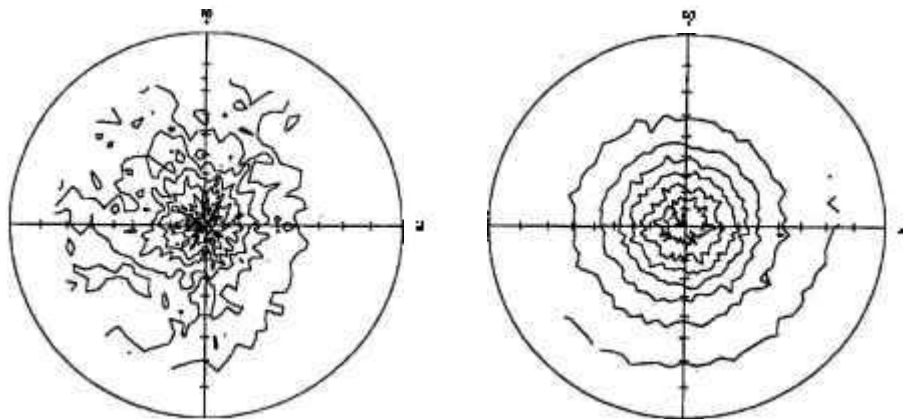
Figura 25 – Figuras de pólo (004) e (105) para a amostra HD9.



(004)

(105)

(a)

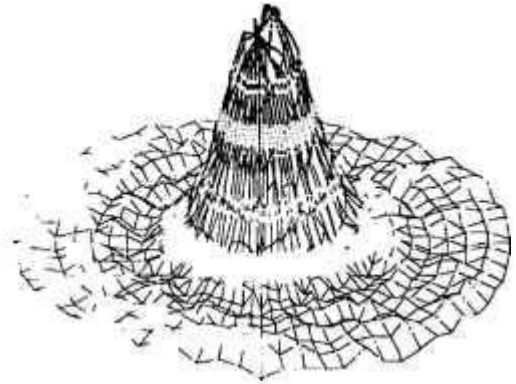
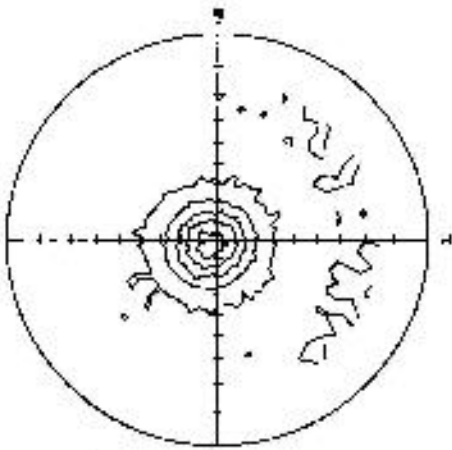


(004)

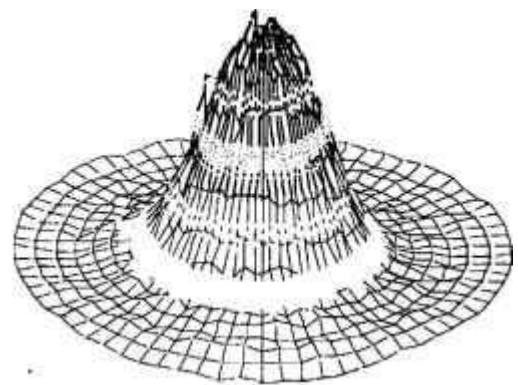
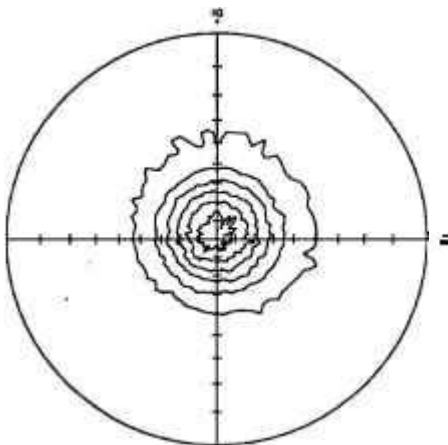
(105)

(b)

Figura 26 – Figuras de pólo dos planos cristalográficos (004) e (105) para as amostras : (a) HD18 e (b) HD18A.

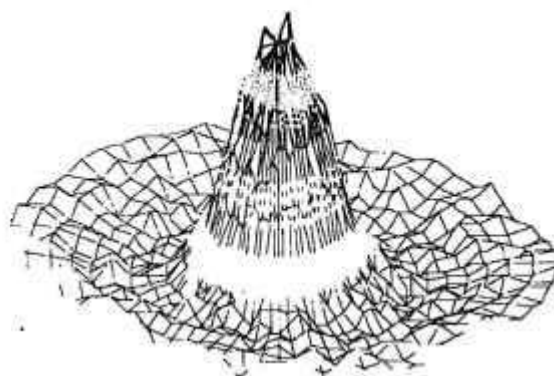
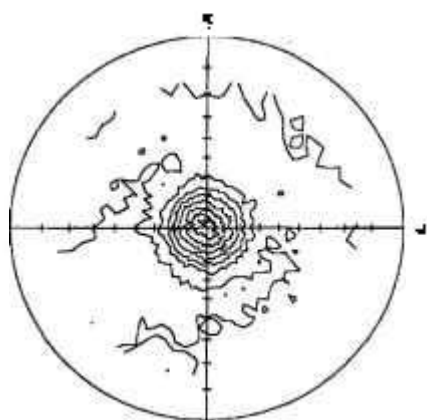


(004)

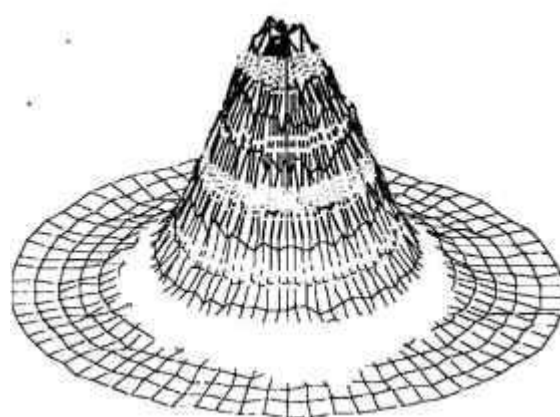
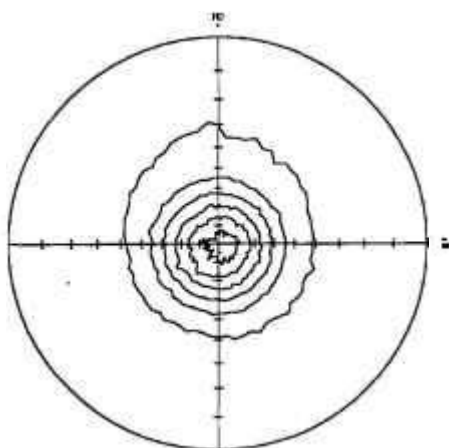


(105)

Figura 27 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD27.

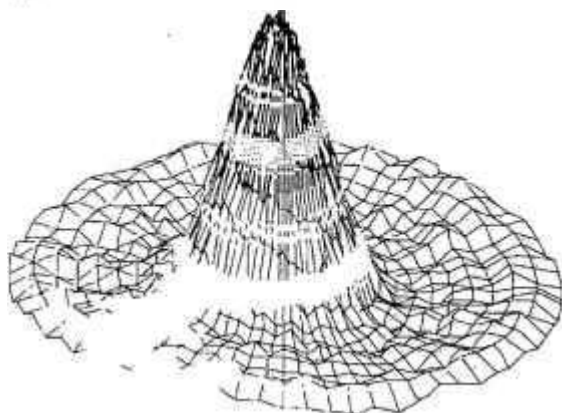
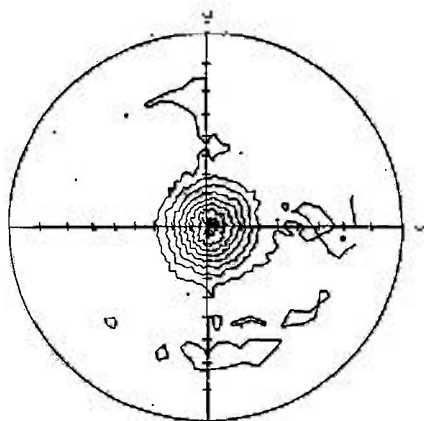


(004)

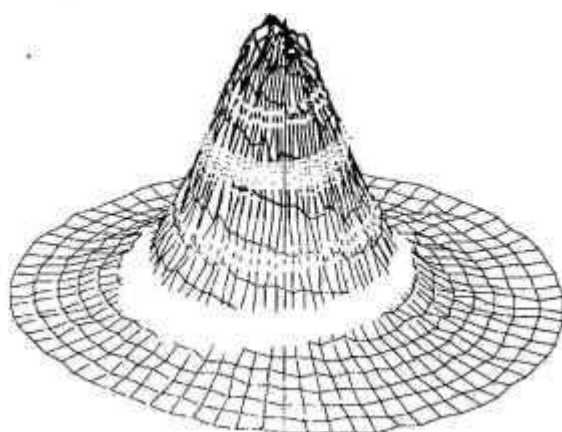
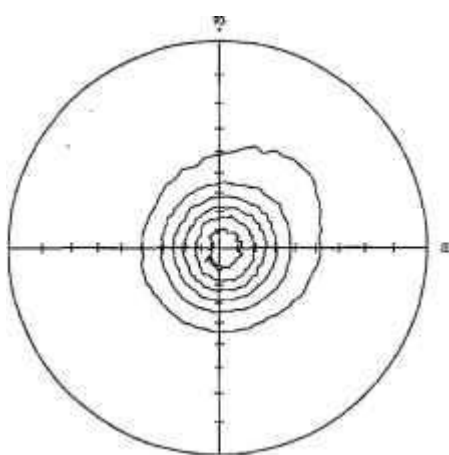


(105)

Figura 28 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD27A.

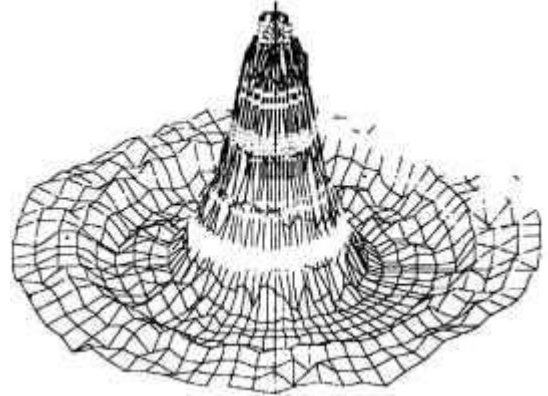
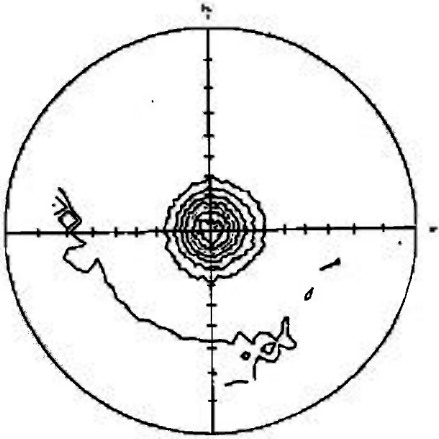


(004)

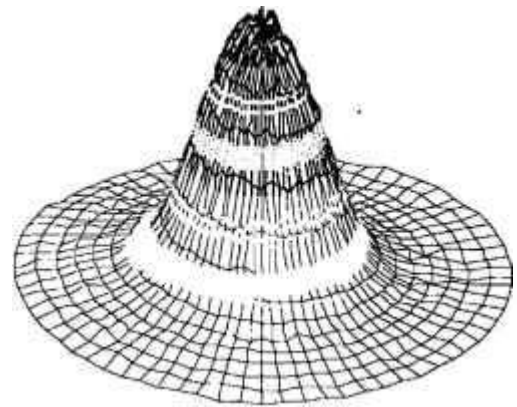
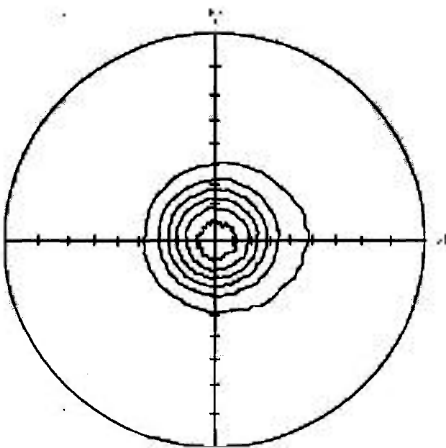


(105)

Figura 29 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD36.

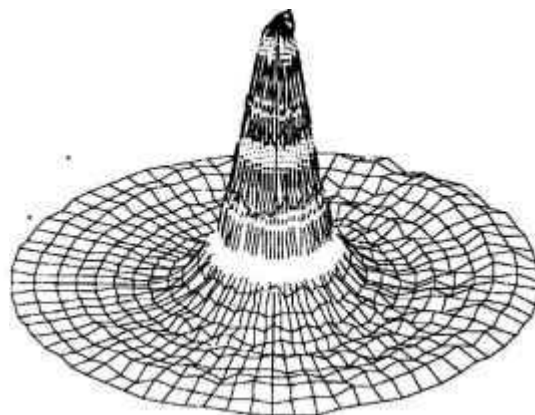
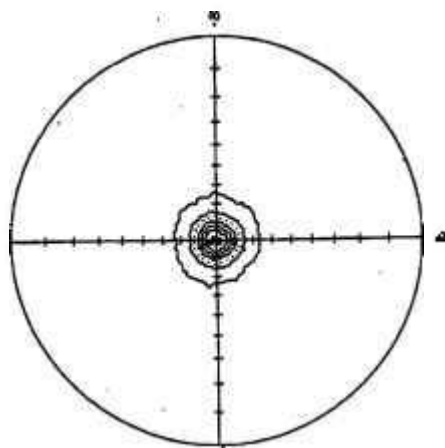


(004)

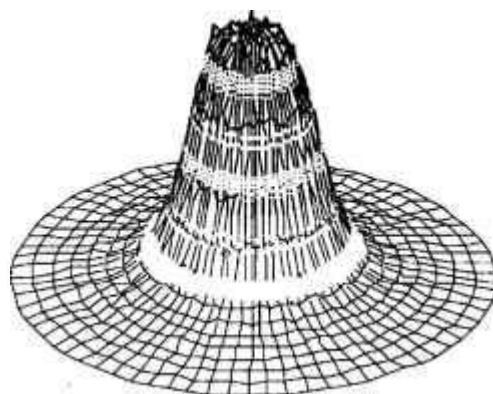
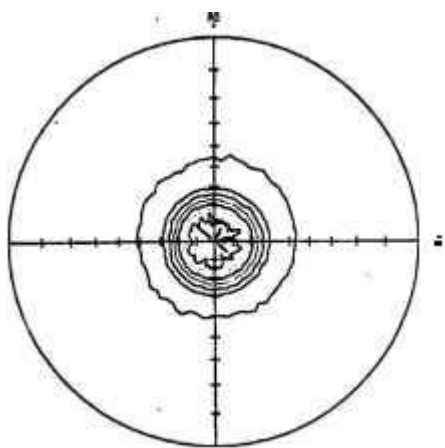


(105)

Figura 30 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD36A.

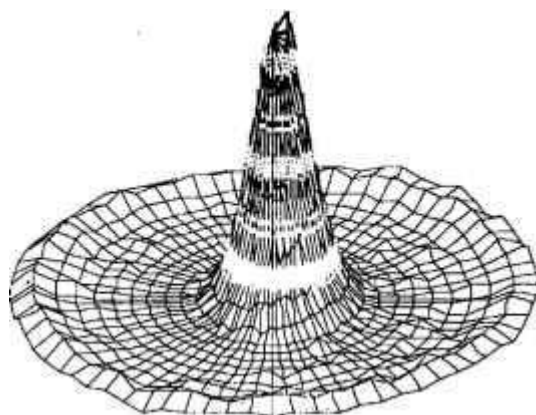
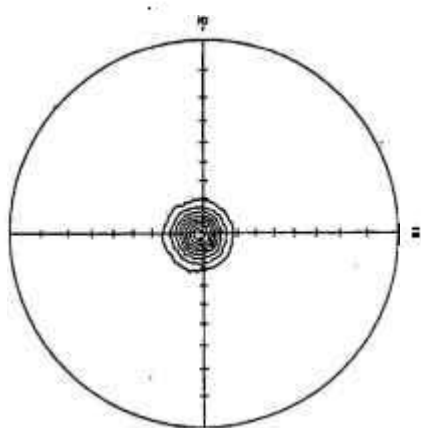


(004)

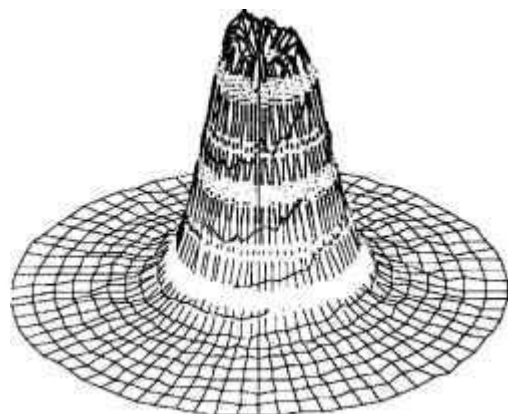
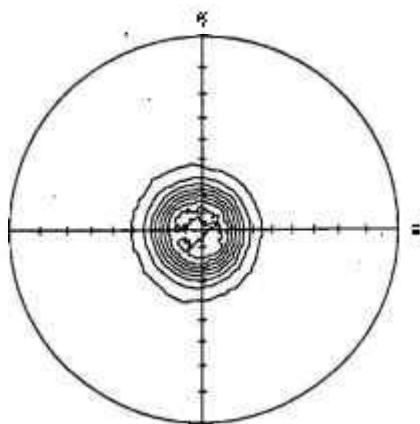


(105)

Figura 31 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD45.

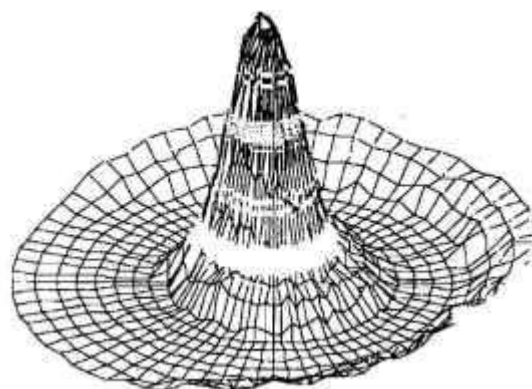
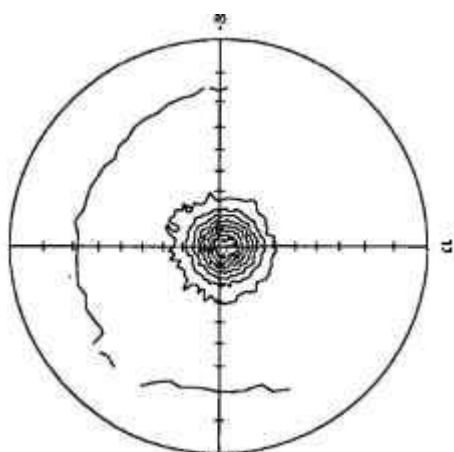


(004)

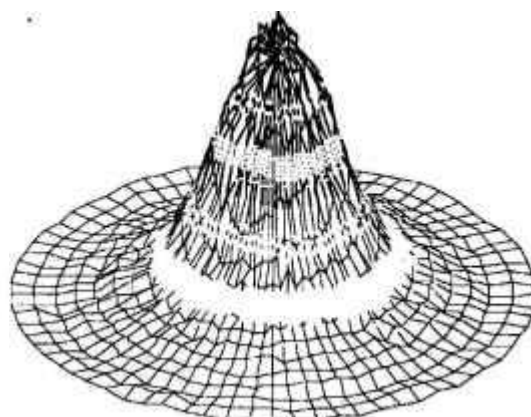
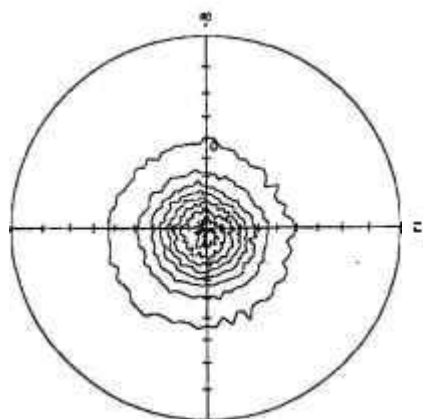


(105)

Figura 32 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra HD45A.

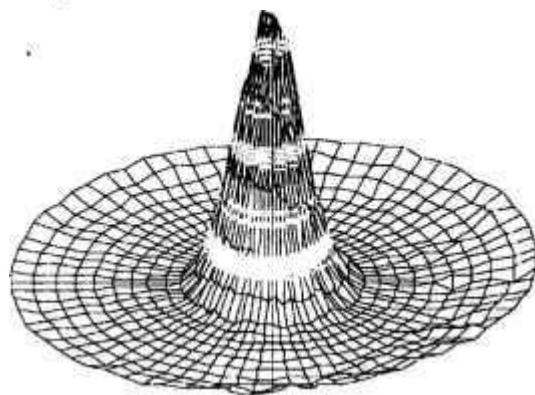
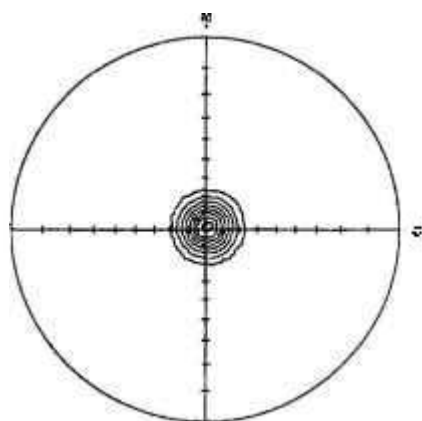


(004)

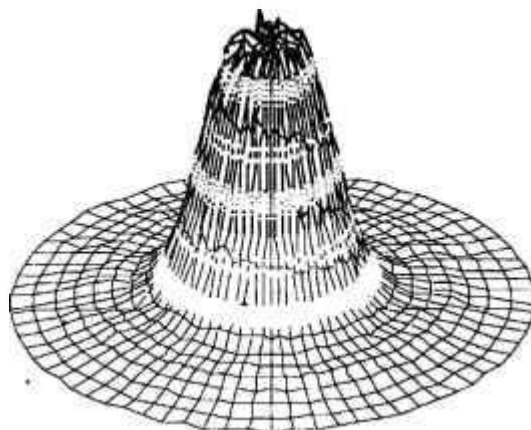
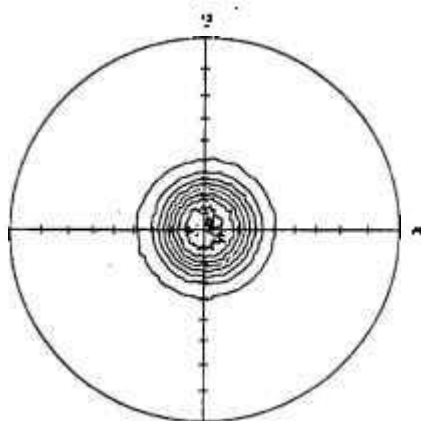


(105)

Figura 33 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra PD18.

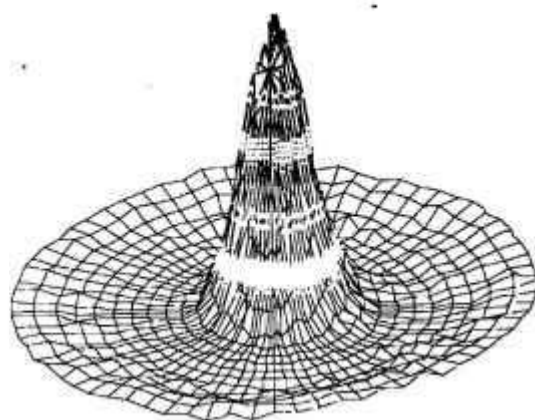
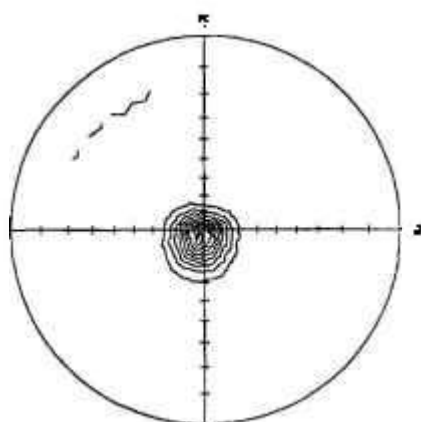


(004)

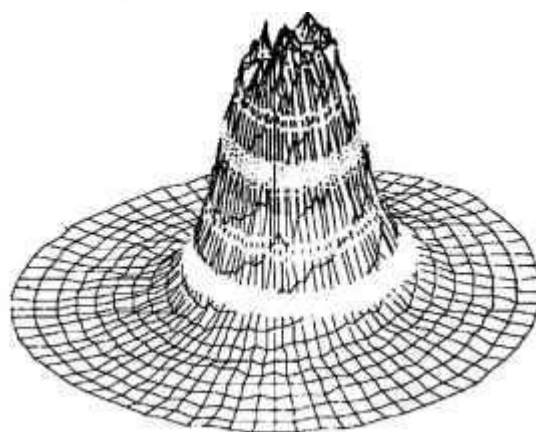
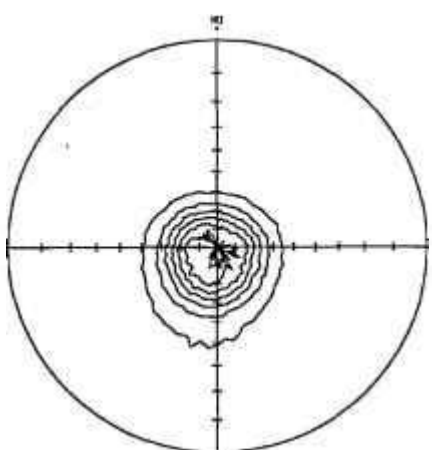


(105)

Figura 34 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra PD18A.

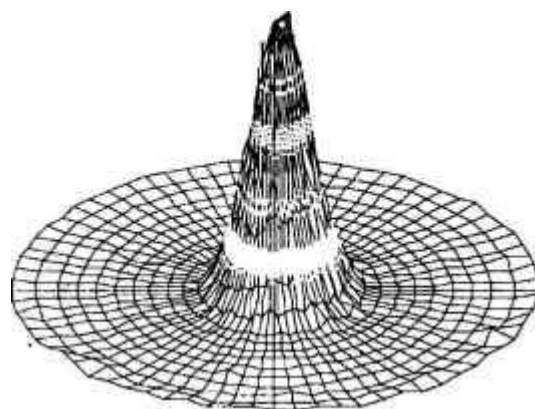
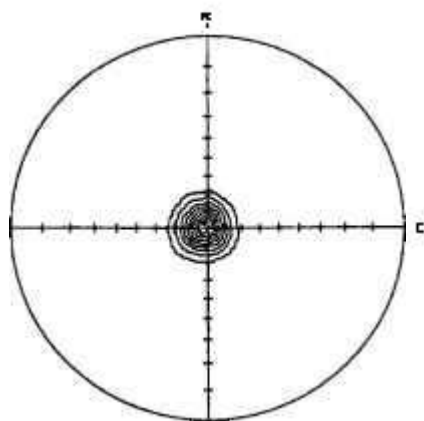


(004)

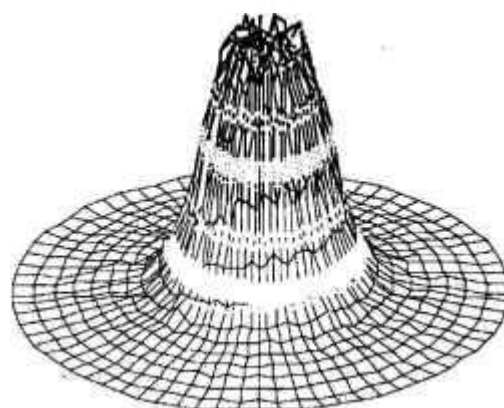
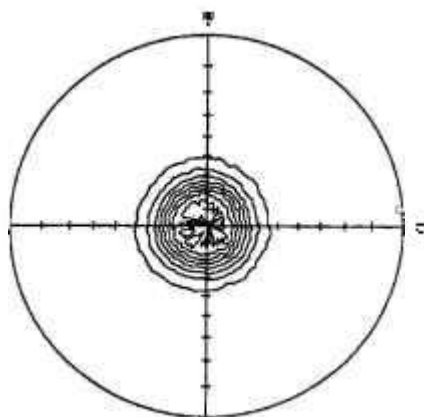


(105)

Figura 35 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra TD18.



(004)



(105)

Figura 36 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra TD18A.

Chang (1988) e Wang (1997) usaram figuras de pólo (006) para avaliar a textura em amostras de NdFeB. Nos difratogramas obtidos em nosso trabalho, verificamos que a reflexão (006) apresenta difração vizinha, sendo a maioria com alta intensidade que interfere na determinação das figuras de pólo. Desta maneira, a reflexão (004) foi adotada para estas medidas. Além disso, as figuras de pólo (105) foram investigadas devido esta reflexão apresentar alta intensidade nos espectros de raios X obtidos. O ângulo entre o plano (105) e o plano (00 ℓ), de fácil magnetização é de 15 °.

Pelas figuras de pólo (004) bi e tridimensionais apresentadas é possível verificar simetria radial de distribuição dos planos (00 ℓ). Além disto, para as amostras da série HD, um aumento do tempo de moagem favoreceu a ocorrência de uma maior simetria radial e um melhor alinhamento cristalográfico dos ímãs. Quando comparadas com as amostras das séries PD e TD, este efeito foi mais visível, principalmente, para as amostras tratadas termicamente. Este comportamento será melhor visualizado pelas curvas de intensidade normalizada apresentadas na seqüência.

Pelas figuras de pólo (105) apresentadas é possível verificar simetria radial desta orientação, que se apresenta como um reflexo dos planos (00 ℓ) orientados a 15 ° do eixo de magnetização.

5.1.2 Curvas de intensidade normalizada

A partir da análise da textura cristalográfica para a determinação das figuras de pólo (004) e (105), as intensidades dos planos cristalográficos foram normalizadas e plotadas em relação ao ângulo α usando-se a equação 12. As figuras 37 e 38 apresentam, respectivamente, as curvas de intensidade normalizada para os ímãs preparados pelo processo HD em relação aos planos cristalográficos (004) e (105).

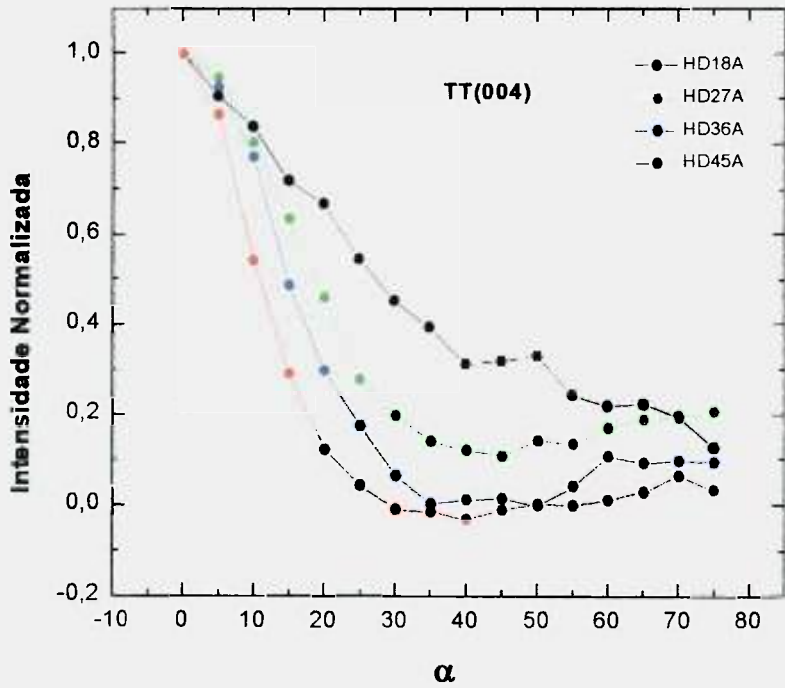
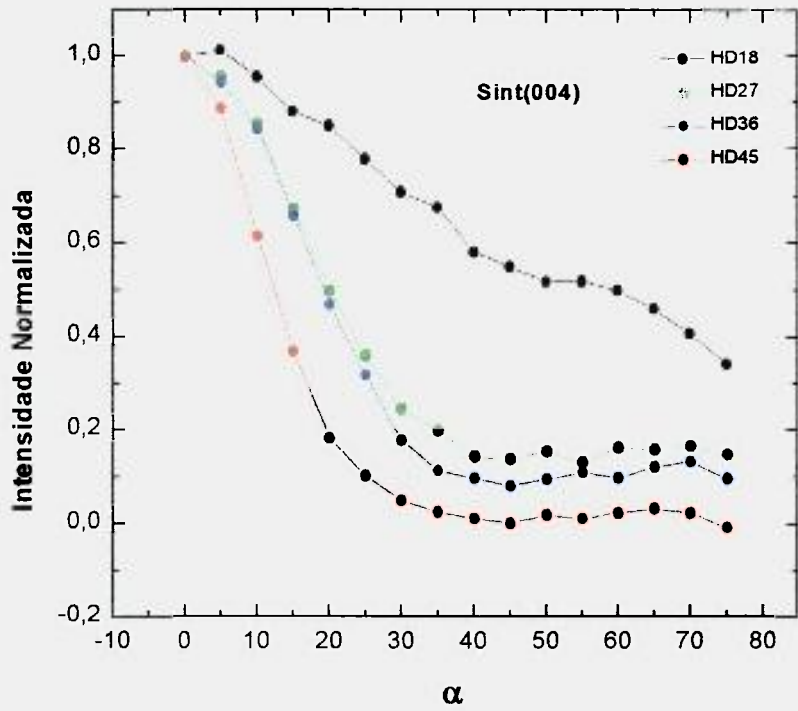


Figura 37 – Curvas de intensidade normalizada versus α para as amostras da série HD.

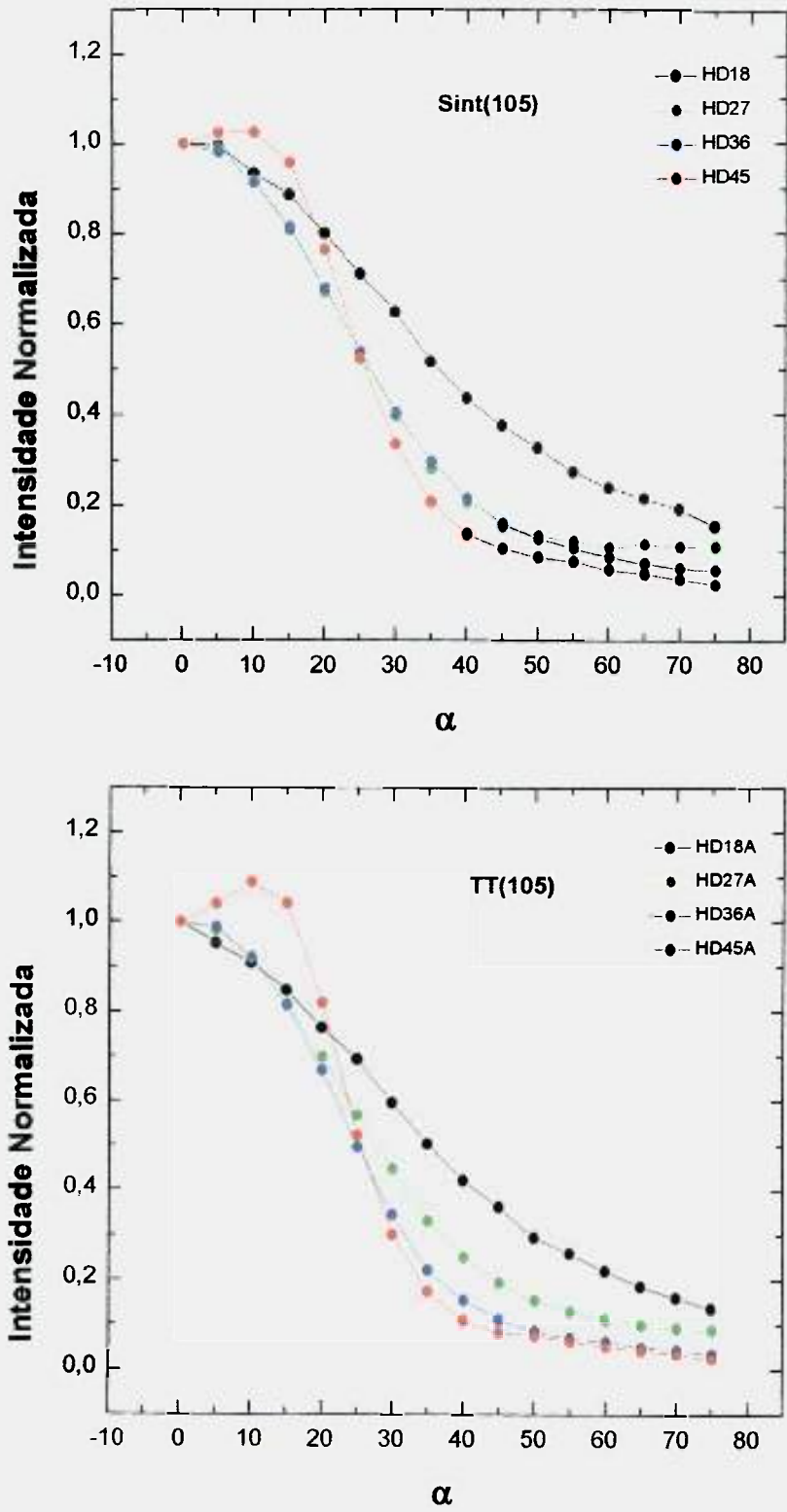


Figura 38 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras da série HD.

Pelos dados apresentados na Figura 37, é possível observar que o ímã produzido com tempo de moagem de 162,0 ks (45 hs), exibiu o melhor alinhamento cristalográfico para ambas reflexões. Para as amostras cominuídas por 64,8 ks (18 hs) observa-se um alargamento do perfil de orientação causado pelo menor grau de alinhamento dessas amostras.

O gráfico da Figura 38 representativo para o plano (105) mostra ainda que os ímãs com alto grau de orientação apresentam um máximo, em aproximadamente 15° . É possível observar que quanto maior a orientação dos planos (00 ℓ) a reflexão (105), a 15° do eixo de magnetização, torna-se mais bem definida apresentando alta intensidade, embora sem pertencer ao eixo de fácil magnetização. Esta observação indica que esta orientação cristalina preferencial é reflexo dos planos (00 ℓ) orientados perpendicularmente a direção de magnetização.

De uma maneira geral, observou-se que o tratamento térmico aplicado nas amostras produziu um efeito na textura. Considerando-se a série HD, é possível verificar que as amostras tratadas termicamente apresentaram melhor alinhamento cristalográfico que aquelas não submetidas a este tratamento. O mesmo comportamento foi verificado em relação à moagem onde observou-se a evolução do grau de orientação conforme as amostras foram submetidas a maiores tempos de moagem o que é bastante razoável, haja vista que a etapa de cominuição tem como propósito propiciar uma melhor distribuição granulométrica bem como facilitar o alinhamento das partículas em relação ao eixo de magnetização.

Relatos na literatura indicam ser o tratamento térmico uma etapa que irá beneficiar as propriedades magnéticas por estar ligada a modificações microestruturais.

Jiang (1988), Chen (1991), Kianvash & Harris (1991) relatam que o tratamento térmico propiciou um crescimento do grão que resultou na redução da coercividade. Nas amostras estudadas neste trabalho verificamos que o tratamento térmico não acarretou variações significativas no tamanho dos grãos embora, este tratamento tenha implicado em aumento nos valores da coercividade. Por outro lado, Kianvash & Harris (1991) indicam que o crescimento dos grãos, ocorrido por meio do tratamento térmico, resultou num aumento dos valores da remanência propiciado por um melhor alinhamento dos grãos.

Comparando-se os resultados da orientação preferencial, obtidos pela difração de raios X (Figura 37) , com as propriedades magnéticas determinadas para os ímãs, apresentadas na tabela 4, é possível verificar um acréscimo dos valores da remanência conforme o aumento do número de horas de moagem e tratamento térmico, indicando um melhor alinhamento cristalográfico quando estas etapas são aplicadas em conjunto.

Os valores obtidos para a coercividade indicam, de uma maneira geral, um acréscimo conforme estas duas etapas são desenvolvidas. Um aumento substancial dos valores da coercividade pode ser verificado para as amostras HD18 (17,3%) e HD27 (26,4%) quando submetidas ao tratamento térmico.

Chen e colaboradores (1992 b) prepararam ímãs de PrFeBCu por fusão e compactação a quente (1000 °C) seguida por tratamento térmico a 960 °C por 14 hs. Os autores verificaram um aumento nos valores da coercividade que foi atribuído ao refinamento dos grãos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e a formação de uma fina camada da fase rica em praseodímio, continuamente distribuída entre os contornos de grãos, que promoveu um perfeito isolamento dos grãos de

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, favorecendo o aumento da coercividade. Este mesmo comportamento foi verificado por Faria (1994), estudando ímãs de PrFeBCu preparados pelo processo HD.

Em outro trabalho, Marcondes & Faria (1999) verificaram que ímãs de PrFeBCu deformados a quente exibiram altos valores de coercividade quando submetidos a um posterior tratamento de forjamento a quente, que consistiu em um tratamento a 1000 °C por 5 hs seguido por um outro a 500 °C por 3 hs. Esta ocorrência foi atribuída a um melhor isolamento dos grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pela fase rica em praseodímio e pela redução da fase magnética 2 :17, após o segundo tratamento térmico.

Por outro lado, Chen e colaboradores (1992 b) relatam um aumento nos resultados da remanência e do produto de energia máximo, que foi atribuído ao desenvolvimento de um alinhamento preferencial ao eixo de fácil magnetização devido a uma maior facilidade de rotação dos grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ entre o plano basal, promovendo melhores propriedades magnéticas.

Scott e colaboradores (1996) verificaram um aumento dos valores de remanência em amostras de NdFeB preparadas por fusão a vácuo e submetidas ao tratamento térmico a 1050 °C por 8 hs. Este fato foi atribuído a minimização da oxidação dos pós bem como a um melhor alinhamento dos grãos. Segundo os autores, a otimização da textura é conseguida pela combinação de vários fatores:

- (a) aumento do teor da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ conseguida pelo controle da composição;

- (b) diminuição da distribuição e tamanho das partículas dos pós precursores; e
- (c) minimização do crescimento do grão.

Corfield, Williams & Harris (1998, 2000) observaram um aumento de 6,42% nos valores da coercividade quando as amostras de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ foram submetidas ao tratamento térmico e a um único tempo de moagem igual a 20 hs. Os valores da remanência sofreram um aumento de 2,39 % e o produto de energia máximo, cerca de 5,13 %, quando as amostras foram tratadas termicamente.

Neste trabalho, verificamos sob a condição de tratamento térmico e diferentes tempos de moagem um aumento, em média de 1,7 % nos valores da remanência, cerca de 11,5 % nos valores de coercividade e, aproximadamente, 7,3 % nos valores do produto de energia máximo, para todas as séries estudadas.

Para uma melhor visualização, as figuras 39 e 40 apresentam uma comparação das curvas de intensidade normalizada versus ângulo α , para as amostras da série HD que apresentaram melhor grau de alinhamento cristalográfico (moídas por 162,0 ks) e as amostras das séries PD e TD (moídas por 64,8 ks) para os planos cristalográficos (004) e (105).

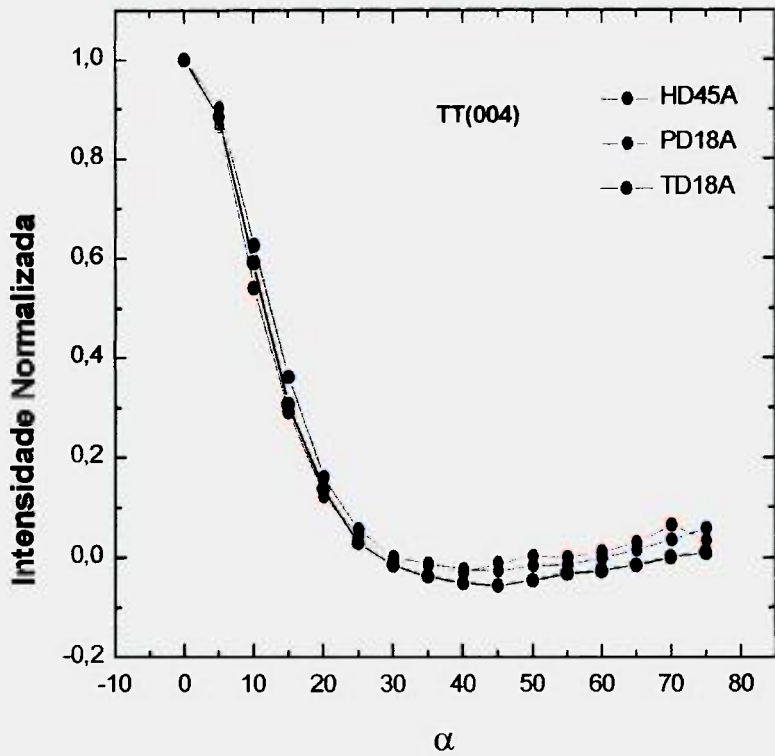
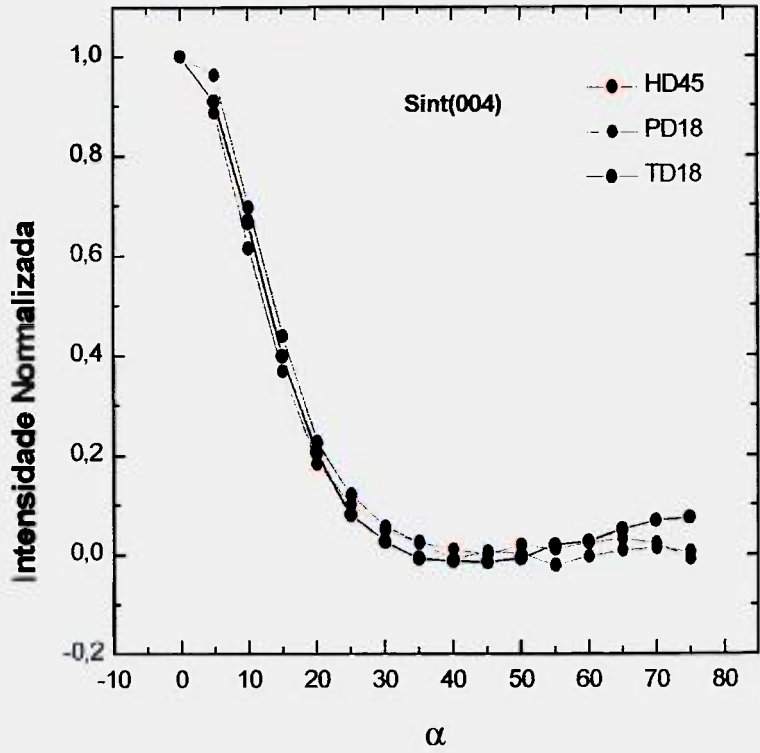


Figura 39 – Curvas de intensidade normalizada versus α para as amostras das séries HD, PD e TD.

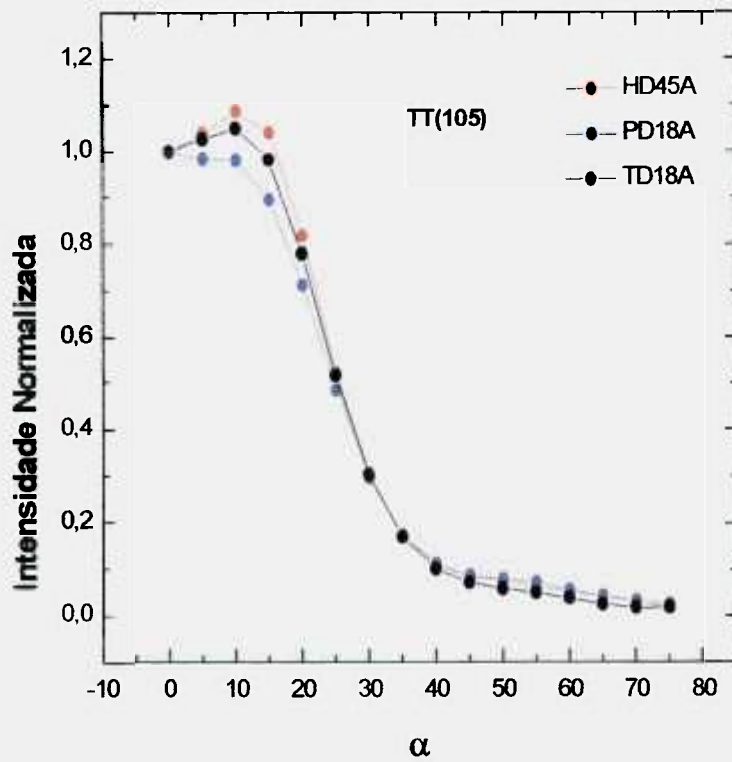
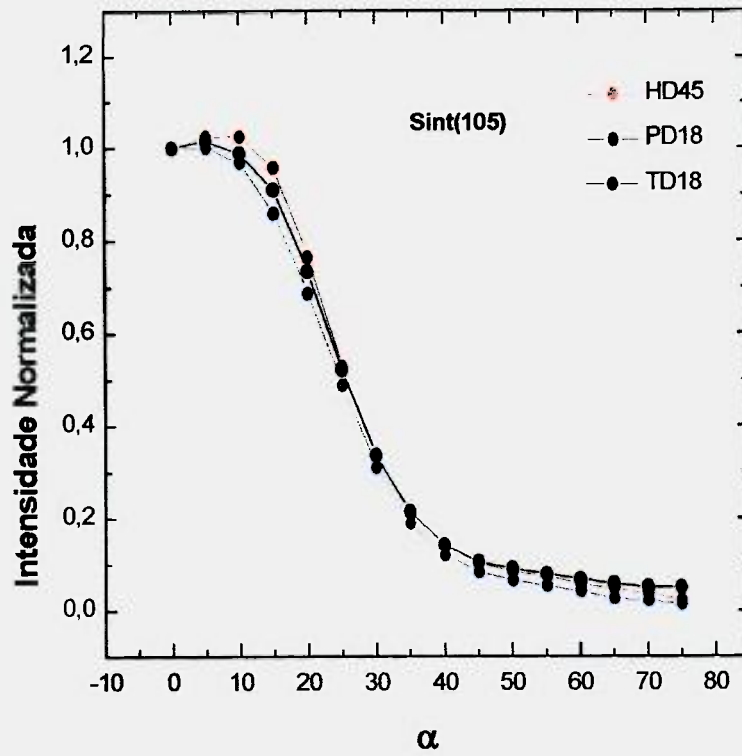


Figura 40 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras das séries HD, PD e TD.

É possível verificar que as curvas mostram um comportamento semelhante entre si, embora a amostra HD45A tenha apresentado um melhor grau de alinhamento cristalográfico que as demais. É possível ainda verificar na Figura 40 que para o plano cristalográfico (105), um ponto de máximo é alcançado para as amostras TD18A e HD45A devido ao ângulo formado entre os planos (105) e (004), indicando um melhor alinhamento no eixo de fácil magnetização.

Comparando-se estes resultados com os valores determinados para a remanência (tabelas 4, 5 e 6), podemos verificar que as amostras da série TD apresentaram valores de remanência superiores as demais amostras e menores valores de coercividade intrínseca. Este comportamento pode ser explicado pelo tipo de processamento que as amostras foram submetidas e estar relacionado ao efeito da dessorção do hidrogênio realizado antes da etapa de moagem, que será discutido a seguir.

O efeito do processamento bem como da dessorção parcial e total do hidrogênio nas amostras obtidas pelo processo HD é apresentado nas figuras 41 e 42, onde as curvas de intensidade normalizada são mostradas para as amostras das séries HD, PD e TD cominuídas por 64,8 ks.

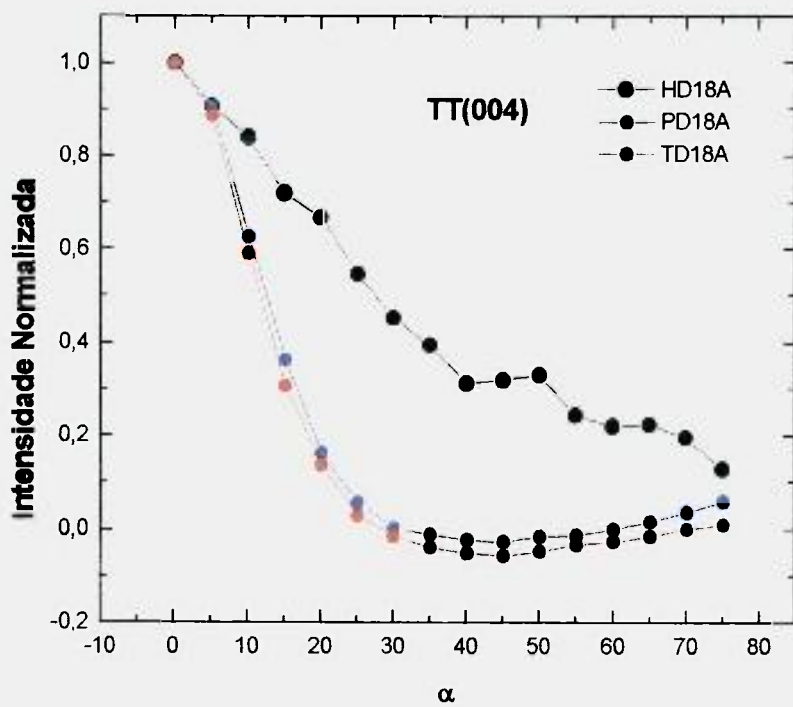
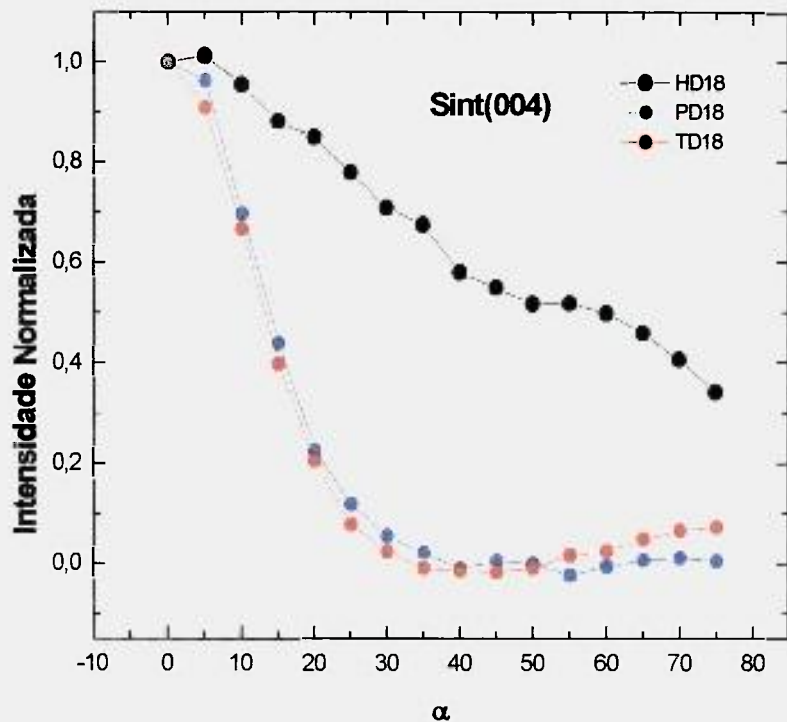


Figura 41 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras moídas por 64,8 ks.

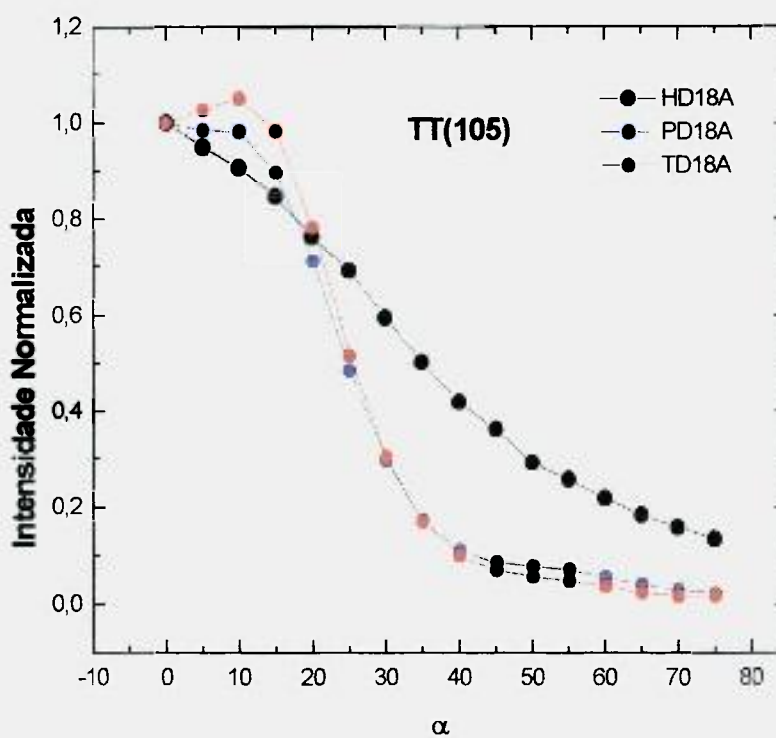
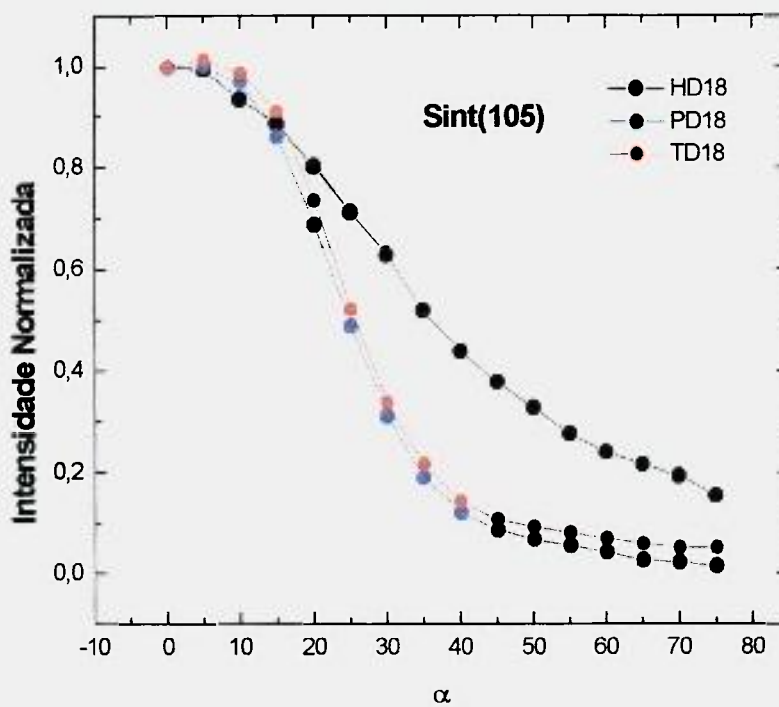


Figura 42 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para as amostras moídas por 64,8 ks.

Nestas figuras, observa-se claramente o efeito produzido pelo tipo de processamento na orientação cristalográfica para um único tempo de moagem estudado (64,8 ks).

Um menor grau de alinhamento cristalográfico para os ímãs da série HD pode ser observado pelo alargamento do perfil de orientação descrito por estas amostras nas figuras apresentadas, que está associado à presença do hidrogênio durante o processamento, que irá contribuir para a redução da anisotropia magnetocristalina uniaxial da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Devido a isto, é esperada uma redução do torque implicando numa menor força de rotação das partículas frente ao eixo de fácil magnetização sendo, um menor grau de alinhamento esperado. Estas interpretações estão em conformidade com os estudos desenvolvidos por Faria et al. (1996) para ímãs de PrFeB.

Por outro lado, o efeito da dessorção parcial e total do hidrogênio indica que a remoção do hidrogênio favorece um melhor alinhamento cristalográfico.

Estes resultados são refletidos nas propriedades magnéticas determinadas para os ímãs das séries HD, PD e TD apresentadas nas tabelas 4, 5 e 6. Os ímãs da série TD apresentaram maiores valores de remanência e menores coercividades quando comparadas com as correspondentes propriedades dos ímãs HD, sujeitos ao mesmo tempo de moagem e tratamento térmico. Igualmente, os ímãs da série PD apresentaram o mesmo comportamento descrito em relação às amostras HD embora com menor variação de valores quando comparadas aos relatados para a série TD.

As curvas de intensidade normalizada para os ímãs das séries HD, PD e TD obtidas em relação ao plano cristalográfico (004) foram ajustadas por uma distribuição gaussiana e o $\langle \cos\theta \rangle$ calculado utilizando-se a equação 13. A Figura 43 apresenta estes resultados onde o grau de orientação foi plotado em função

da remanência medida, após sinterização e tratamento térmico, para cada amostra analisada.

Os resultados mostrados na figura 43 indicam ser o $\langle \cos\theta \rangle$ um parâmetro bastante eficiente para a verificação da evolução da textura cristalográfica em amostras que exibem um certo grau de orientação que, aproximadamente, neste caso foi em até 0,95.

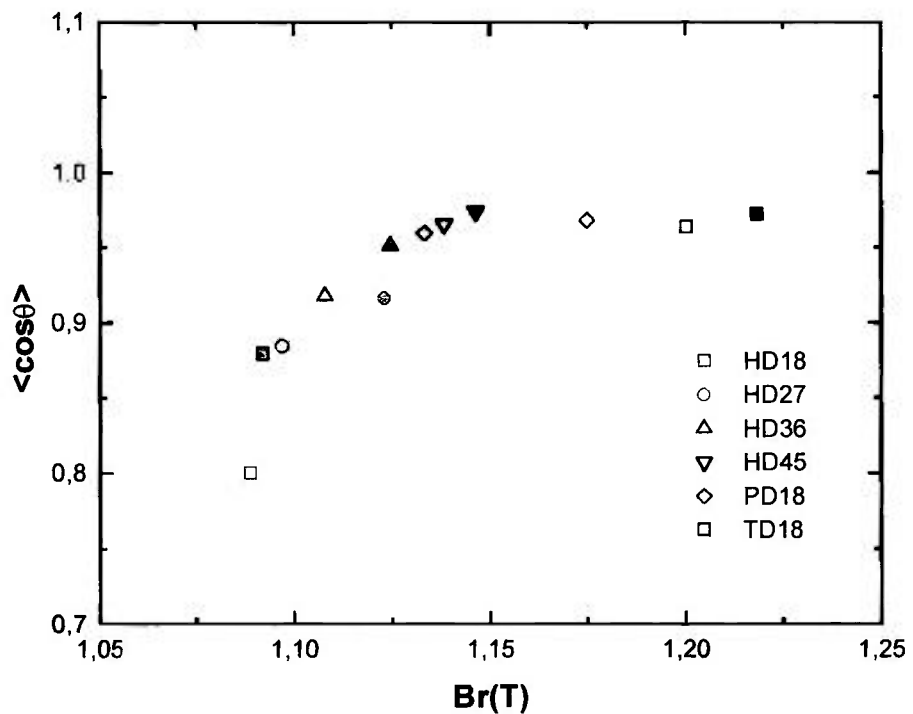


Figura 43 – Dependência da remanência em função de $\langle \cos\theta \rangle$ (símbolos claros: ímãs sinterizados; símbolos escuros: ímãs tratados termicamente).

A partir daí, verificou-se uma menor definição do $\langle \cos\theta \rangle$ quando as amostras apresentaram altos graus de alinhamento. Este comportamento do $\langle \cos\theta \rangle$, obtido pela análise de figuras de pólo, pode ser atribuído ao alargamento do $I(\alpha)$ que é a convolução do perfil da linha devido ao instrumental e a

distribuição do alinhamento magnético. O perfil instrumental é muito largo no método de reflexão de Schulz porque a fenda de recepção é muito larga, e o alargamento devido a distribuição do alinhamento é menor quanto maior o grau de alinhamento. Por outro lado, para baixos graus de alinhamento, o alargamento da distribuição $I(\alpha)$ pode, também ser influenciado pela presença de difração vizinha.

Para uma melhor visualização do comportamento dos ímãs que apresentaram maiores graus de orientação, as curvas de intensidade normalizada obtidas em relação ao plano cristalográfico (105) foram ajustadas por duas distribuições Lorentzianas, centradas a 0° e a 15° a partir do campo magnético aplicado. A razão entre elas foi calculada pela equação 14 e é expressa pela notação L_{105} .

Na realidade, o valor de $L(\theta_c = 15^\circ)$ é um reflexo de um conjunto de planos (00ℓ) que estão perpendiculares à direção de magnetização, podendo ser equacionado da seguinte forma:

$$L(\theta_c = 15^\circ) = \frac{1}{2\pi} \cdot I_{(006)}(0,0) \cdot 8$$

Por outro lado, $L(\theta_c = 0^\circ)$ é reflexo dos planos (00ℓ) que estão inclinados em 15° em relação à direção de magnetização e possuem simetria radial. Pode-se equacionar da seguinte maneira:

$$L(\theta_c = 0^\circ) = \frac{1}{2\pi} \cdot 4 \int_0^{2\pi} I(15, \beta) \cdot d\beta = 4I(15)$$

onde $I(15)$ é obtido da distribuição de orientações dos planos (00ℓ) mostradas nas Figuras 37 e 39. Então,

$$L_{105} = \frac{L(\theta c = 15)}{L(\theta c = 0)} = \frac{1}{\pi \cdot I(15)} \quad (18)$$

Na Tabela 9 são apresentados os resultados calculados de acordo com a equação (18) e os observados experimentalmente.

Tabela 9 – Comparação dos valores calculados e observados para L_{105}

Amostras	Calculado	Observado
HD27	0,473	0,505
HD27A	0,501	0,659
HD36	0,484	0,734
HD36A	0,651	0,753
HD45	0,861	0,924
HD45A	1,095	1,075
PD18	0,723	0,748
PD18A	0,878	0,908
TD18	0,798	0,776
TD18A	1,039	0,985

Estes resultados podem ser melhor observados na Figura 44, onde a razão L_{105} é plotada em função da remanência exibida pelos ímãs estudados.

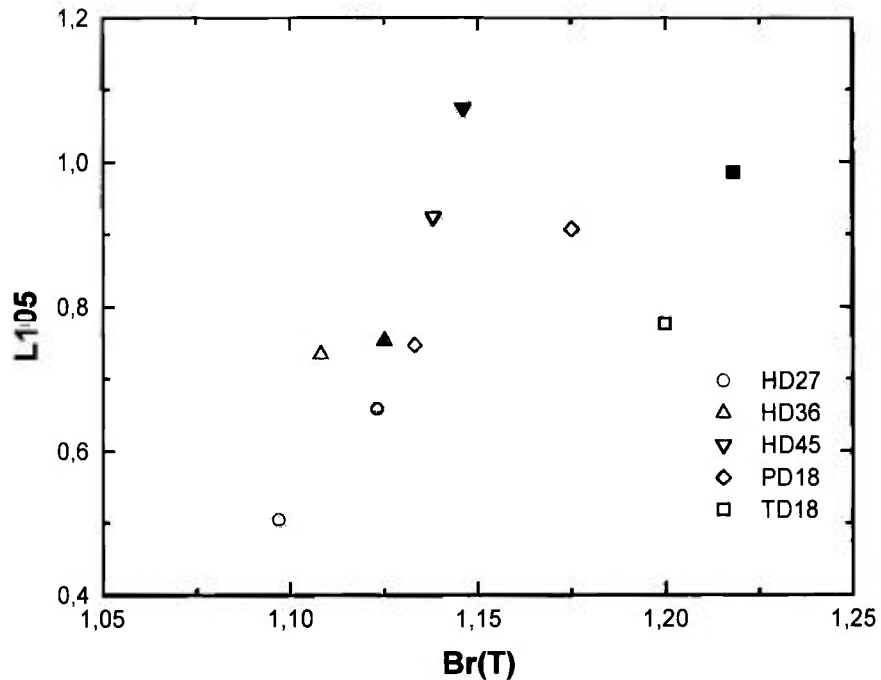


Figura 44 – Dependência da remanência em função de L_{105} (símbolos claros: ímãs sinterizados; símbolos escuros: ímãs tratados termicamente).

Cabe ressaltar neste ponto, que a razão L_{105} foi utilizada somente como um indicativo do grau de orientação dos ímãs avaliados para o plano cristalográfico (105), principalmente, para aqueles que apresentaram altos graus de alinhamento uma vez que pela análise da Figura 43 ($\langle \cos\theta \rangle$), a visualização do grau de orientação torna-se de difícil distinção. Desta forma, a aplicação deste índice teve como intuito o de promover uma melhor definição e visualização do comportamento dos ímãs estudados.

Dentro deste propósito, é possível verificar nos resultados mostrados na Figura 44, que se destacam os ímãs HD45A (obtidos pelo processo HD, moídos por 162,0 ks e tratados termicamente) e os ímãs TD18A (obtidos pela dessorção

total do hidrogênio a partir do pó HD, moídos por 64,8 ks e tratados termicamente) como as amostras que apresentaram melhor alinhamento cristalográfico.

O efeito do tempo de moagem e do tratamento térmico no grau de orientação dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados pelo processo HD, são apresentados na Figura 45. Observa-se um aumento no grau de alinhamento quando as amostras são submetidas a maiores tempos de moagem que, pode ser devido ao aumento da proporção de partículas obtidas nesta etapa do processamento. Como consequência, o grau de orientação dos ímãs preparados a partir de maiores tempos de moagem deve ser maior que aqueles apresentados pelos ímãs produzidos a partir de partículas de maiores dimensões, devido a maior facilidade de rotação das partículas menores frente ao campo de orientação aplicado (menor momento de inércia).

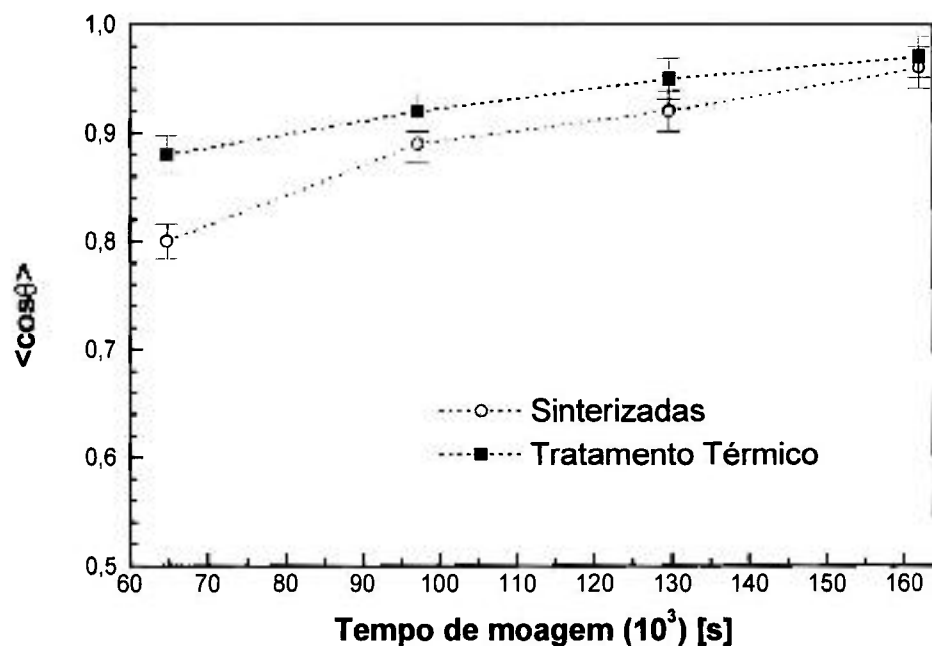


Figura 45 – Variação do $\langle \cos\theta \rangle$ em função do tempo de moagem para os ímãs da série HD.

Em relação ao tratamento térmico, similar comportamento é verificado ou seja, $\langle \cos\theta \rangle$ aumenta com o tempo de moagem. É possível ainda notar que a maior variação de $\langle \cos\theta \rangle$ ocorreu para amostras submetidas a menores tempos de moagem.

5.1.3 Fração magnética por figuras de pólo

A partir dos valores de $\langle \cos\theta \rangle$ foi realizada uma avaliação do teor da fase magnética presente em cada uma das amostras estudadas. A fração volumétrica ($0 \leq f \leq 1$) da fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi estimada utilizando-se a equação 15, onde o $\langle \cos\theta \rangle$ varia entre 0,5 para um ímã isotrópico e 1 para um ímã perfeitamente alinhado. A literatura reporta valores para a polarização espontânea da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que, segundo Buschow (1988) é de 1,56 T a 27 °C (300 K) e segundo Hirose & Tsubokawa (1990) é de 1,575 T a 20 °C (293 K). A pequena variação observada entre estes valores pode ser atribuída ao coeficiente de temperatura da polarização espontânea. Neste trabalho, a máxima remanência alcançada por um ímã permanente ideal será considerada como sendo igual a 1,58 T ($\langle \cos\theta \rangle = 1$; $f = 1$ e $P = 1$).

O grau de orientação, a fração volumétrica da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e as propriedades magnéticas (antes e após o tratamento térmico) dos ímãs permanentes $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ preparados pelo processo HD, são apresentados na Tabela 10. Os resultados apresentados indicam que a fração volumétrica da fase matriz decresce com o aumento do tempo de moagem. Considerando os ímãs tratados termicamente podemos verificar um comportamento similar, induzindo que estas etapas do processamento podem favorecer uma maior oxidação das amostras bem como, podem ocorrer perdas de terras raras devido à aplicação do

teórico (calculado pela equação 15) para um ímã isotrópico cuja remanência é de, aproximadamente, igual a 0,65 T ($Br = 0,5 \times 0,82 \times 1,58$) e $\langle \cos\theta \rangle$ igual a 0,5. A união deste ponto com os obtidos neste trabalho para a remanência é mostrado por meio de uma linha tracejada que indica o máximo valor de remanência conseguido para os ímãs da série HD sendo, aproximadamente, igual a 1,2 T. Zhou e colaboradores (1986) reportam o valor máximo de 1,19 T para a remanência, em seus estudos, para ímãs de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ preparados pela técnica de metalurgia do pó.

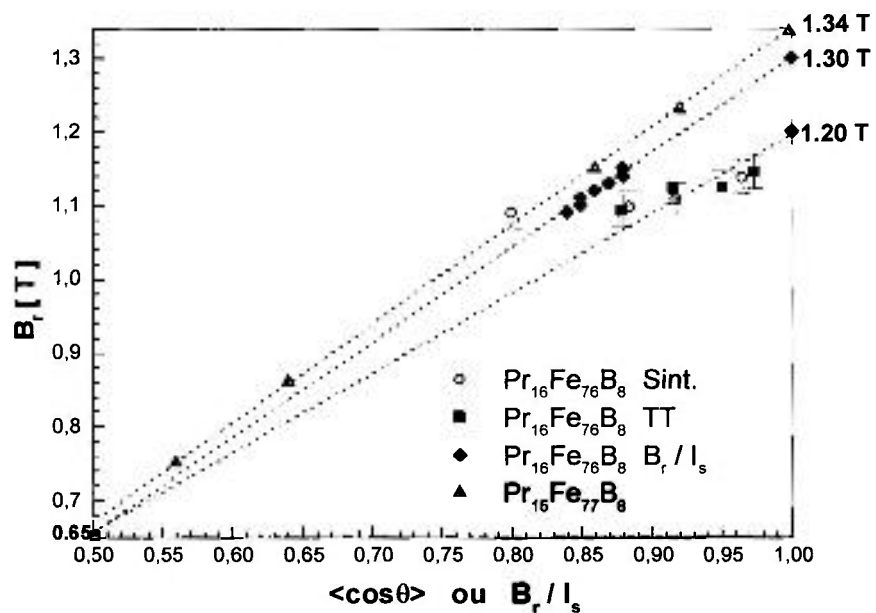


Figura 46 – Variação da remanência com o grau de orientação para os ímãs de PrFeB.

De acordo com a equação 15, o valor teórico para a remanência, no caso particular de um ímã perfeitamente alinhado ($\langle \cos\theta \rangle = P = 1$, $f = 0,82$ e $I_s = 1,58$), é aproximadamente igual a 1,3 T ($2 \times 0,65$). Para efeito de comparação, este valor foi usado como a magnetização de saturação e a razão Br/I_s (outra maneira freqüente de avaliar o grau de alinhamento dos ímãs) plotada em relação à remanência para os ímãs da série HD.

Uma outra comparação pode ser realizada através dos dados reportados por Hirosawa & Tsubokawa (1990) para ímãs de $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ que foram adicionados à Figura 46, relativos a razão Br/Is. Durst & Kronmuller (1986) relatam que a fração volumétrica da fase matriz para ímãs de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ é igual a 85%. No caso dos ímãs de $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ estudados por Hirosawa & Tsubokawa (1990), o valor isotrópico para a remanência foi igual a 0,67 T ($\text{Br} = 0,5 \times 0,85 \times 1,58$) sendo que, o valor máximo alcançado pela remanência por um ímã perfeitamente alinhado foi igual a 1,34 T. Neste caso, foi encontrado um melhor ajuste entre estes dois pontos de referência com os dados relativos à razão Br/Is plotados na Figura 46, para os ímãs de $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

A coercividade intrínseca e a fração volumétrica da fase matriz dos ímãs HD em relação ao tempo de moagem, antes e após o tratamento térmico, são apresentadas nas Figura 47.

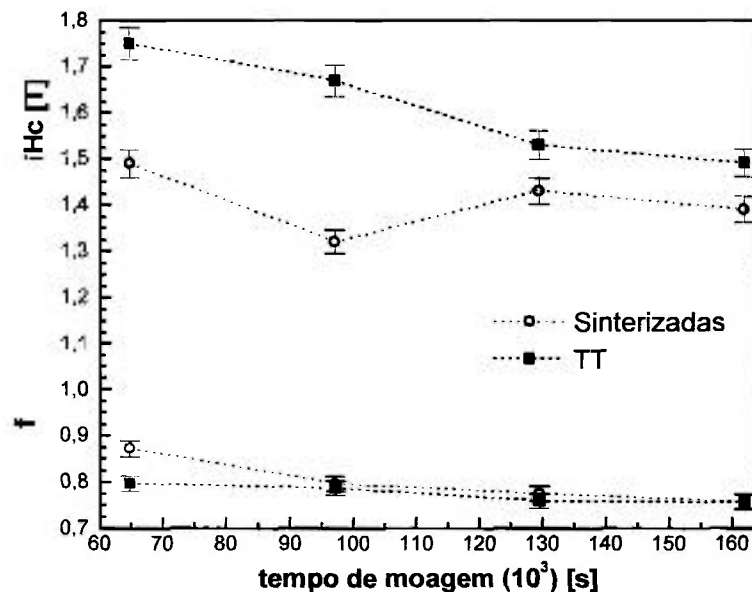


Figura 47 – Variação da coercividade e fração volumétrica da fase matriz em função do tempo de moagem para os ímãs HD.

Observa-se que, ambos parâmetros sofrem um decréscimo conforme o aumento do número de horas de moagem. O decréscimo verificado nos valores da coercividade pode ser devido à diminuição da fração volumétrica da fase matriz apresentado por estes ímãs por causa da prolongada moagem. McGuiness (1989) reporta um similar decréscimo na coercividade para ímãs sinterizados de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ e explicita que os menores valores de coercividade intrínseca observados, podem ser atribuídos ao aumento da captação do oxigênio durante prolongados tempos de moagem bem como, a uma maior susceptibilidade dos pós com menor granulometria em relação à oxidação.

Os resultados obtidos no presente trabalho revelam que a moagem por maiores tempos favoreceu a oxidação não somente da fase rica em terras raras nos contornos de grãos, como também da fase matriz, conforme pode ser visualizado na Figura 47 ou na Tabela 10 onde, f apresenta tendência de diminuição com o tempo de moagem. Conforme descrito anteriormente, o decréscimo da fração volumétrica da fase matriz em relação ao tratamento térmico pode ser atribuída a contínua oxidação bem como, a perda de terra rara pelo uso do alto vácuo durante esta etapa do processamento. O maior aumento da coercividade intrínseca, verificado para os ímãs HD18 e HD27, antes e após tratamento térmico, pode ser atribuído a melhor isolação da fase ϕ pela fase não magnética rica em terras raras bem como pela atenuação (“smoothing”) dos contornos de grãos em ímãs sinterizados a base de praseodímio (Faria et al., 1994).

Hirosawa & Tsubokawa (1990) relatam que os fatores que controlam a coercividade em ímãs sinterizados a base de PrFeB , são: (a) o campo de anisotropia magnética H_A ; (b) a magnetização espontânea I_s ; e (c) os parâmetros microestruturais c e N que são descritos pela equação 7 e pela relação $N=1,865 c + 0,38$. Segundo os autores, o campo de anisotropia magnetocristalina ($\mu_0 H_A$)

para a fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é igual a 9,15 T (7,28MA/m) e I_s igual a 1,58 T a 20 °C (293 K).

Conforme já explanado, na seção 2.3.4., o tamanho de grão afeta o parâmetro c e não exerce influência significativa em relação ao parâmetro N . Assim, considerando-se a ausência de grãos de maiores dimensões na microestrutura dos ímãs, os parâmetros c e N foram determinados pela expressão $c = 0,16 \mu_0 iHc + 0,097$ que foi conseguida pela combinação entre a equação 7 e a relação entre c e N definida por Hirosawa & Tsubokawa (1990).

Utilizando-se os valores determinados para a coercividade intrínseca apresentados na Tabela 10, foi possível estabelecer uma comparação entre os parâmetros c e N com o grau de orientação dos ímãs da série HD, a partir das expressões:

$$c = 0,16 \mu_0 iHc + 0,097 \quad (19)$$

$$N = 1,865 c + 0,38 \quad (20)$$

A Figura 48 apresenta estes resultados onde é possível observar que ocorreu um aumento dos valores dos parâmetros c e N com o tratamento térmico efetuado nas amostras da série HD. De acordo com Hirosawa & Tsubokawa (1990), o tratamento térmico realizado após sinterização torna o parâmetro N menor que no estado sinterizado enquanto que, o parâmetro c permanece inalterado sob aquela condição. A discrepância deste comportamento com os observados neste trabalho, pode ser atribuída a maior temperatura aplicada nesta etapa do processamento para os ímãs da série HD em relação aos ímãs de PrFeB preparados por Hirosawa & Tsubokawa (1990).

Hirosawa & Tsubokawa (1990) ainda reportam que o grau de alinhamento do eixo c tetragonal afeta os parâmetros c e N. Um melhor alinhamento cristalográfico conduz ao decréscimo de c e de N, com a conseqüente redução dos valores de coercividade intrínseca. No presente trabalho, comportamento similar foi observado, onde a variação dos parâmetros microestruturais (c e N) decresceu conforme o aumento do grau de orientação dos ímãs da série HD.

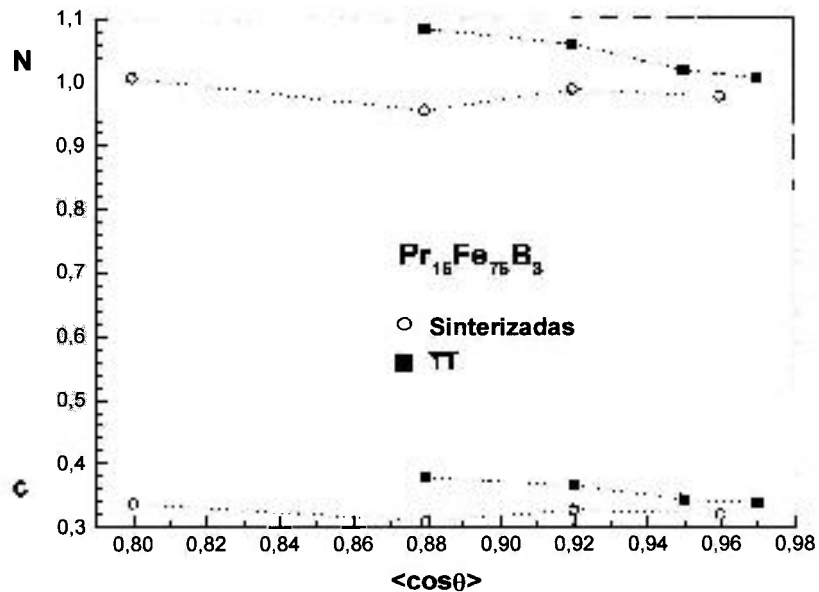


Figura 48 – Variação dos parâmetros c e N em função do grau de orientação para os ímãs da série HD.

A variação da coercividade intrínseca dos ímãs de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ (série HD) em relação ao grau de orientação obtidos por difração de raios X, é apresentada na Figura 49. Como comparação, foram adicionados ao gráfico os resultados relativos a coercividade intrínseca para os ímãs sinterizados de $Pr_{15}Fe_{77}B_8$ calculados a partir da equação 7 e, os valores dos parâmetros c e N determinados por Hirosawa & Tsubokawa (1990) em função da razão Br/Is.

Na Figura 49 pode-se observar que, para ambas composições dos ímãs de PrFeB, um decréscimo da coercividade intrínseca foi verificado frente ao melhor alinhamento cristalográfico das amostras. Para os ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, objeto de estudo neste trabalho, a confirmação destes resultados pode ser melhor avaliada através daqueles descritos na Tabela 10, para os ímãs da série HD.

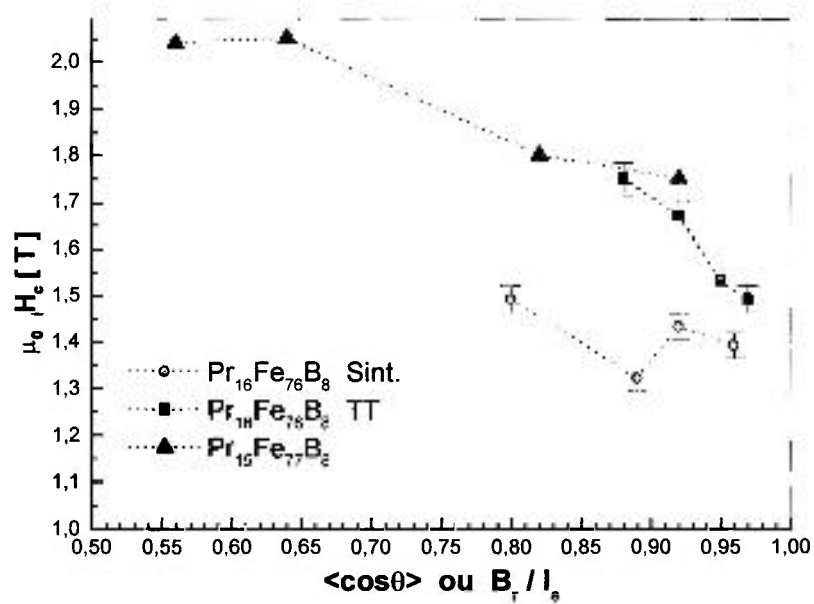


Figura 49 – Variação da coercividade intrínseca em função do grau de orientação para os ímãs de PrFeB.

Os ímãs submetidos ao mesmo tempo de moagem (64,8 ks) e preparados a partir do pó HD, pela dessorção parcial e total do hidrogênio, são relacionados na Tabela 11 onde, as propriedades magnéticas são apresentadas bem como o grau de orientação e a fração volumétrica da fase matriz. Similares propriedades para as amostras HD18 foram novamente listadas como comparação.

A completa dessorção do material HD, antes do processamento magnético, conduziu ao aumento dos valores de remanência e a um decréscimo

da coercividade intrínseca quando comparados com as amostras HD18, submetidas aos mesmos tratamento térmico e de moagem. Da mesma forma, o efeito da parcial dessorção do material HD, sob as mesmas condições, representou no aumento da remanência e diminuição da coercividade embora, em menor proporção que a última comparação. Os menores valores de coercividade intrínseca observados, principalmente para os ímãs da série TD, podem ter sido devidos ao aumento do teor de oxigênio causado pela ausência do hidrogênio durante a etapa de sinterização.

Tabela 11 – Grau de orientação e propriedades magnéticas para os ímãs das séries HD , PD e TD (tempo de moagem igual a 64,8 ks)

	Amostras	<cos θ> ($\pm 0,01$)	Br (T) ($\pm 0,02$)	$\mu_0 iH_c$ (T) ($\pm 0,02$)	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,02$)	f ($\pm 0,02$)
Sinterizadas	HD18	0,80	1,09	1,49	7,37	0,88
	PD18	0,96	1,13	1,45	7,18	0,78
	TD18	0,96	1,20	0,99	7,35	0,81
Tratadas Termicamente	HD18A	0,88	1,09	1,75	7,38	0,80
	PD18A	0,97	1,18	1,52	7,26	0,80
	TD18A	0,97	1,22	1,06	7,37	0,81

O grau de orientação cristalográfica, obtido por difração de raios X, indicou um aumento substancial deste parâmetro quando a comparação é feita entre a série HD e as séries PD e TD, submetidas ao mesmo tempo de moagem (64,8 ks). Este comportamento é resultado do procedimento de remoção do hidrogênio e atribuído ao aumento da anisotropia magnetocristalina da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, para os ímãs das séries PD e TD em relação a série HD.

Embora, o grau de orientação do ímã TD seja similar ao apresentado pelo ímã HD45, submetido a maiores tempos de moagem (162,0 ks), observa-se que a remanência é maior no primeiro caso (tabelas 10 e 11). Assim, é possível que a etapa de moagem possa ser afetada pela presença de hidrogênio e, a maior remanência observada para os ímãs TD, devida a formação de uma maior fração de grãos alinhados da fase matriz (ϕ).

O comportamento magnético das amostras listadas na Tabela 11 indica que a fração volumétrica da fase matriz revelou um decréscimo nos valores para os ímãs sinterizados em função da dessorção do hidrogênio, embora os mesmos tenham permanecido inalterados para os ímãs tratados termicamente.

5.2 Análise Microestrutural

A análise microestrutural teve como objetivo a avaliação dos ímãs estudados procurando verificar se as fases presentes estão em concordância com aquelas identificadas para os ímãs reportados na literatura como uma forma de complementação deste trabalho.

Um ímã sinterizado ideal é constituído por somente duas fases, sendo as mesmas descritas pela fase ferromagnética com alta anisotropia uniaxial (fase ϕ) e pela fase não magnética (rica em terras raras) que promove um perfeito

isolamento dos grãos da fase ϕ pela formação de uma fina camada entre eles, segundo Kronmuller e colaboradores (1988). Na realidade, ímãs permanentes à base de terras raras exibem uma microestrutura muito mais complexa que irá influenciar as propriedades magnéticas onde, pelo menos, três principais fases são identificadas: a fase tetragonal $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ), a fase rica em boro $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) e a fase rica em praseodímio.

A microestrutura dos ímãs sinterizados de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, objeto de estudo neste trabalho, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o contraste de elétrons retro-espalhados (BSE) que revelou a morfologia dos ímãs como consistindo, na maioria, por grãos da fase matriz (ϕ), da fase rica em boro (η) e da fase rica em praseodímio.

As Figuras 50 e 51 apresentam, respectivamente, as micrografias referentes às amostras HD9 (moídas por 32,4 ks) e HD45 (moídas por 162,0 ks), como uma forma de comparação do efeito do tempo de moagem na microestrutura dos ímãs.

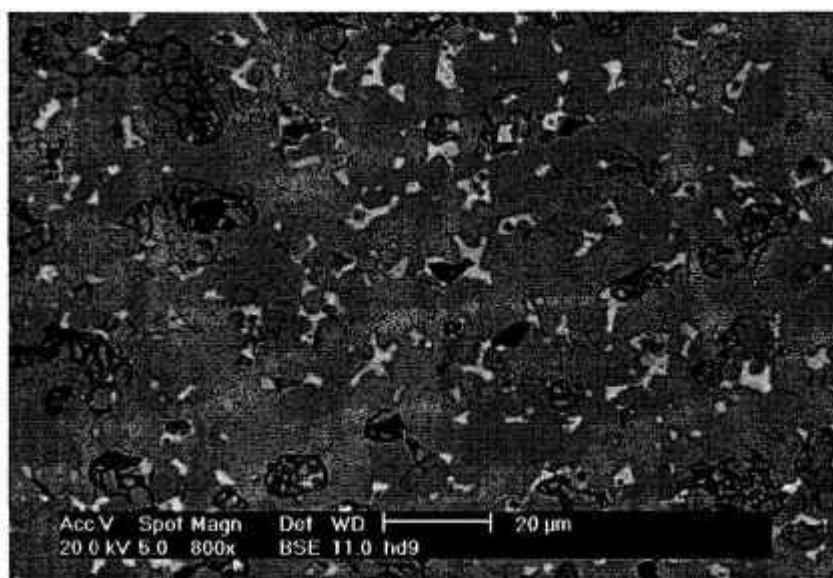


Figura 50 – Aspecto microestrutural do ímã HD9 moído por 32,4 ks (aumento 800 x).

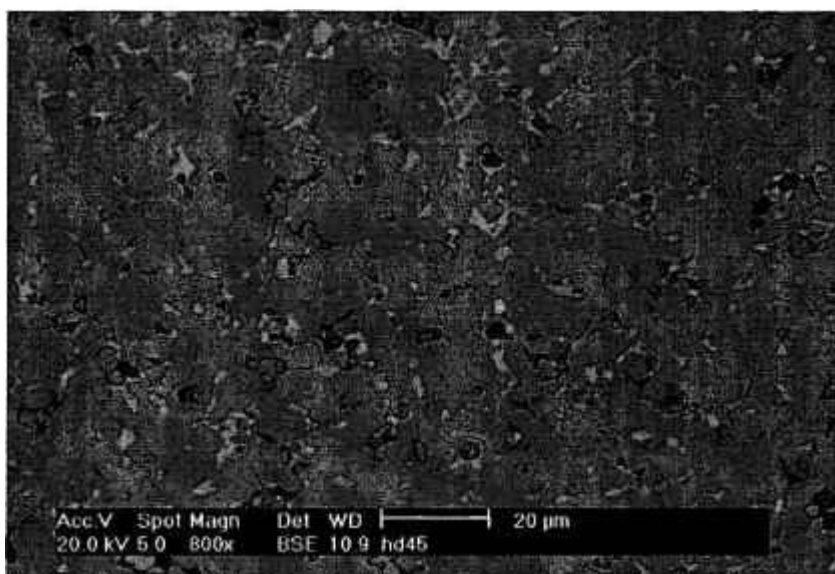


Figura 51 – Aspecto microestrutural do ímã HD45 moído por 162,0 ks (aumento 800 x).

A microestrutura observada nestas figuras é bastante homogênea apresentando grãos de formato irregular e contornos de grãos não tão bem definidos. Por outro lado, é possível verificar que o prolongado tempo de moagem aplicado à amostra HD45, favoreceu a diminuição do tamanho de grão que foi, aproximadamente, 20% menor que aquele apresentado pela amostra HD9. Além disso, observa-se uma uniforme distribuição da fase rica em praseodímio nas microestruturas dos ímãs analisados.

A composição química destas fases medidas por análises de energia dispersiva (EDX) é apresentada na Tabela 12. Os elementos leves, tais como, boro e oxigênio não foram exibidos nesta tabela por não terem sido detectados por esta técnica. É de conhecimento que o limite de detecção da análise por espectrometria de comprimento de onda de raios X (WDX) é superior ao apresentado pela análise por EDX, principalmente, para elementos leves. No presente trabalho, a técnica de WDX não pode ser utilizada a contento, por problemas operacionais, sendo as composições obtidas por EDX normalizadas em relação ao teor de Pr e Fe.

Os resultados apresentados indicam uma média da composição química obtidas para os ímãs das séries HD, PD e TD. Não foram verificados variações significativas entre os ímãs sinterizados e os tratados termicamente em relação a esta análise.

Tabela 12 – Composição química das fases presentes obtidas por EDX para os ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$

Fase	Pr (at %)	Fe (at %)
ϕ	$13,1 \pm 0,5$	$86,9 \pm 0,6$
η	$21,9 \pm 0,9$	$78,1 \pm 0,7$
Pr - rico	$90,9 \pm 0,6$	$9,1 \pm 3,1$

Além das fases apresentadas na Tabela 12, é reportado por Fidler e colaboradores (1989) a ocorrência de outra fase rica em boro, com composição aproximada $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ exibindo relação Nd:Fe igual a 73,7:26,3 (at%). Landgraf (1992) verificou a existência desta fase com mesma composição apresentando relação 71,4:28,6 (at%) para Nd:Fe e atribuiu a notação ρ como representativo da fase rica em boro $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$.

Para a fase η , com composição $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, Landgraf (1992) verificou que a razão Nd:Fe foi igual a 21,6:78,4 (at%) que apresenta boa concordância com os resultados obtidos no presente trabalho.

Koestler e colaboradores (1992), estudando ímãs de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ verificaram a presença da fase rica em boro diferente da relação 1:4:4, com composição próxima a $\text{Nd}_5\text{Fe}_3\text{B}_6$. Para esta composição os valores da razão Nd:Fe encontrados foram de 66,2:33,8 (at%).

No presente trabalho, uma fase identificada com relação Pr:Fe igual a 68,97:31,03 (at%) foi observada por MEV para o ímã HD45A. A Figura 52 mostra de forma detalhada as fases presentes no ímã HD45A.

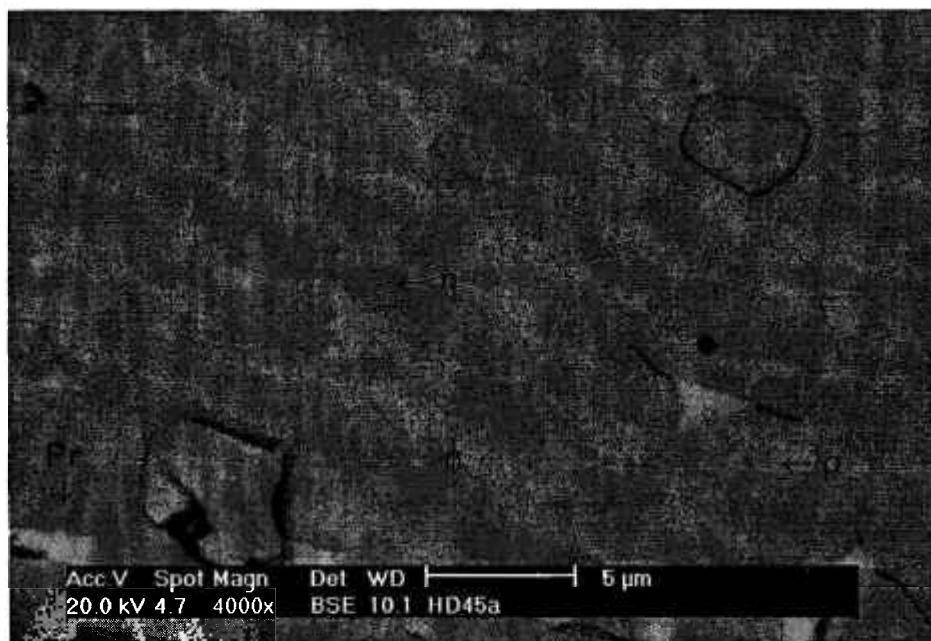


Figura 52 – Micrografia obtida por MEV para o ímã HD45A indicando as fases presentes ϕ , η , ρ e rica em Pr (aumento 4000 x).

A microestrutura típica para os ímãs sinterizados da série PD obtida por MEV é apresentada na Figura 53 onde grãos de formato irregular foram observados e identificados como sendo, na sua maioria, pertencentes à fase ϕ . Observa-se, também, uma contínua distribuição da fase rica em praseodímio circundando os grãos da fase matriz.

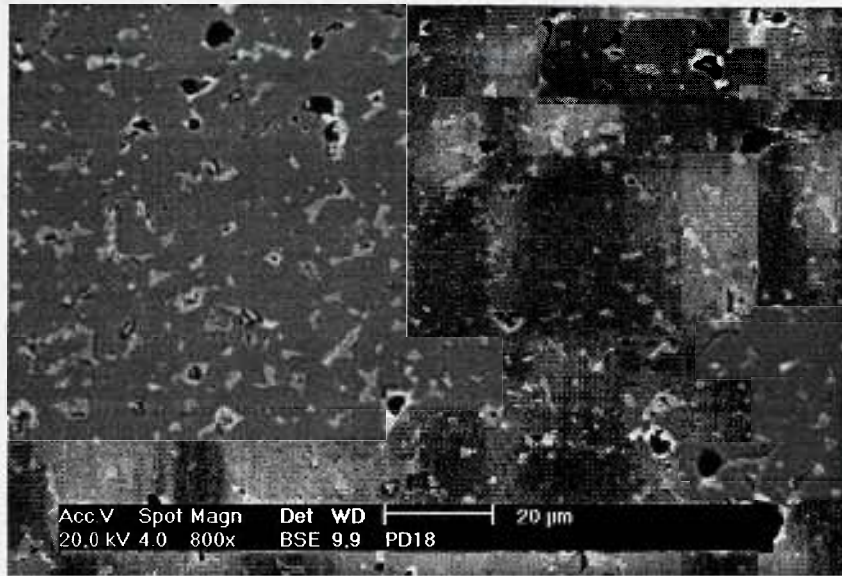


Figura 53 – Microestrutura típica para o ímã sinterizado PD18 obtida por MEV (aumento 800 x).

Um aspecto geral da microestrutura apresentada pelo ímã sinterizado TD18 é mostrado na Figura 54 onde grãos irregulares são constituídos, em sua maior parte, pela fase ϕ .

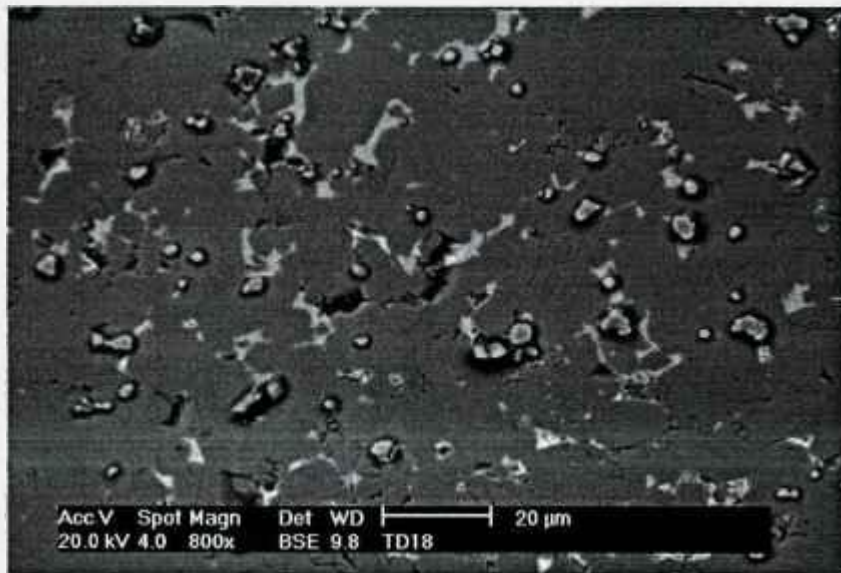


Figura 54 – Aspecto geral da morfologia apresentada pelo ímã TD18.

5.3 Orientação Magnética

Um domínio magnético, ou monodomínio, é caracterizado pela existência de regiões espontaneamente magnetizadas em seu interior mesmo na ausência de um campo externo aplicado. No caso de ímãs de REFeB, a direção de magnetização espontânea é a [001] que coincide com o eixo c tetragonal indicando que os momentos magnéticos estão orientados segundo esta direção cristalográfica.

O alinhamento magnético pode ser verificado pela observação dos domínios magnéticos, utilizando-se o Efeito Kerr. Esta técnica é baseada na incidência de luz polarizada proveniente de um microscópio ótico em amostras de ímãs permanentes que receberam um tratamento metalográfico extremamente cuidadoso. A caracterização magnética é realizada através da medida dos desvios angulares da orientação individual dos grãos em relação à direção de magnetização. Por se tratar de um método puramente estatístico, várias regiões de uma mesma amostra devem ser medidos de modo a se obter uma boa distribuição angular. Martinez et al (1988), Assis & Ferrante (1992, 1995), Assis et al. (1994) e Shimao et al. (1998) utilizaram a Técnica Kerr para a observação dos domínios magnéticos em ímãs de NdFeB.

Com os dados obtidos, foram construídos histogramas onde a distribuição angular dos domínios magnéticos formados pelos grãos com a direção cristalográfica c foi medida. Neste estudo foram analisados cinco campos diferentes sendo que, em média, mais de 450 ângulos foram medidos para cada amostra estudada. Além disso, foram medidos os grãos constituídos pelos domínios do tipo labirinto ("maze") bem como os demais grãos que não apresentam Efeito Kerr.

A partir dos histogramas, a curva obtida é ajustada por uma distribuição Gaussiana e o $\langle \cos \theta \rangle$ determinado para cada amostra analisada. Com este valor foi possível fazer uma comparação com o $\langle \cos \theta \rangle$ e fração volumétrica da fase matriz obtidos pelas análises de figuras de pólo ($f_{\text{pólo}}$) bem como, determinar e avaliar o teor de fase magnética presente em cada ímã estudado pela técnica Kerr (f_{dom}).

Para início deste estudo utilizou-se o ímã HD9 que apresentou menor grau de alinhamento cristalográfico. A Figura 55 apresenta o histograma para o ímã HD9 onde o valor calculado para o $\langle \cos \theta \rangle$ usando o método Kerr foi de 0,765 contra 0,632 obtido pela análise de figura de pólo.

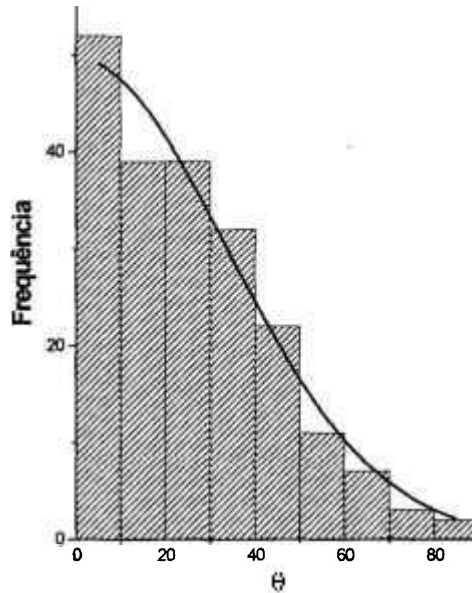


Figura 55 – Histograma obtido pela Técnica Kerr para o ímã sinterizado HD9.

A estrutura dos domínios magnéticos revelada pelo Efeito Kerr é apresentada na Figura 56 para o ímã sinterizado $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ moído por 32,4 ks.

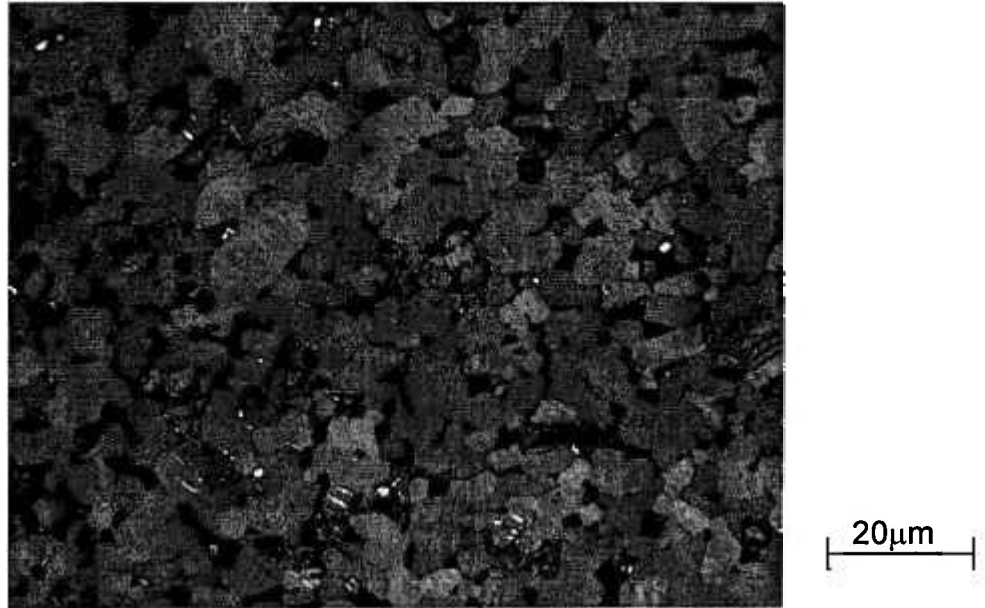


Figura 56 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD9 (corte longitudinal).

Para os ímãs que apresentaram médio grau de alinhamento cristalográfico, os histogramas obtidos pela técnica Kerr são apresentados nas Figuras 57 e 58 para os ímãs HD27 e HD27A, respectivamente.

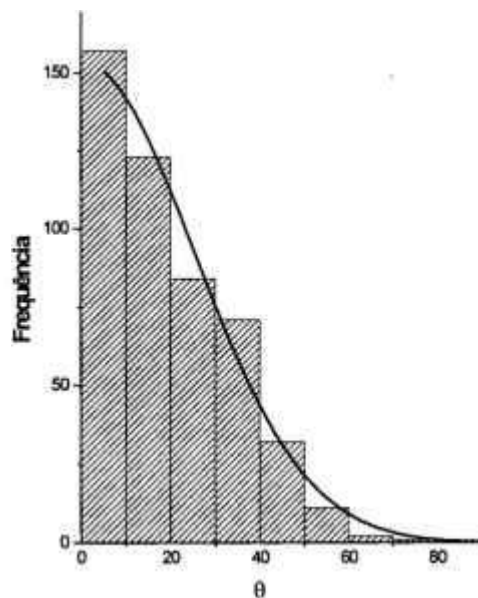


Figura 57 – Histograma obtido pela Técnica Kerr para o ímã sinterizado HD27.

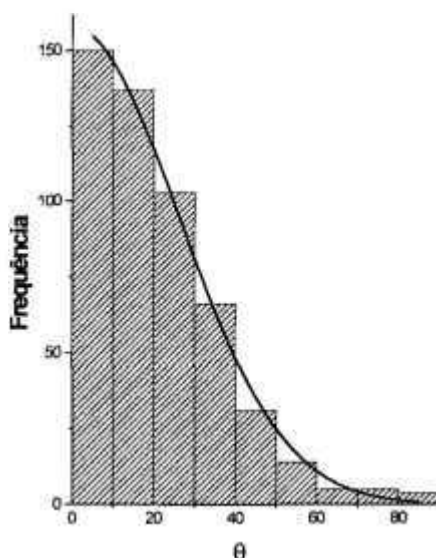


Figura 58 – Histograma obtido pela Técnica Kerr para o ímã sinterizado e tratado termicamente HD27A.

Os valores calculados para o $\langle \cos \theta \rangle$ relativos ao método Kerr foram de 0,832 contra 0,885 pela análise de figura de pólo para o ímã HD27, e de 0,823 contra 0,916 para o ímã HD27A. As Figuras 59 e 60 revelam a estrutura de domínios magnéticos, observadas pelo efeito Kerr, para os ímãs HD27 e HD27A, respectivamente.

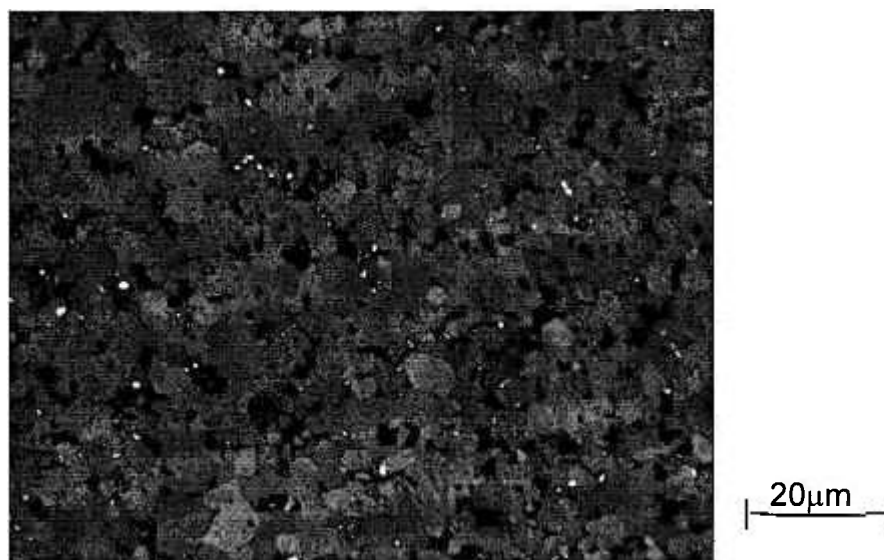


Figura 59 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã sinterizado HD27 (corte longitudinal).

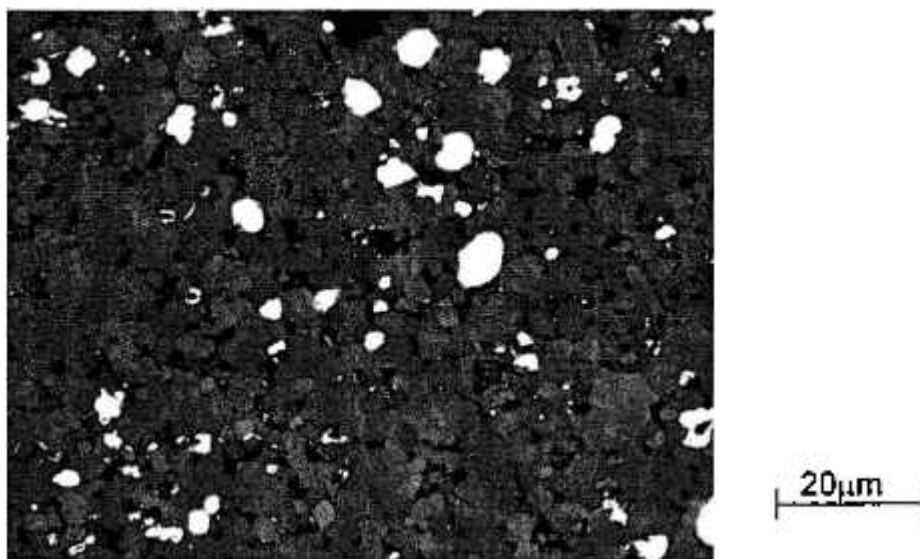


Figura 60 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã HD27A (corte longitudinal).

Os ímãs HD45 e HD45A analisados pela difração de raios X que apresentaram alto grau de alinhamento cristalográfico são apresentados nas figuras a seguir onde, a técnica Kerr foi empregada para a observação e identificação dos domínios magnéticos.

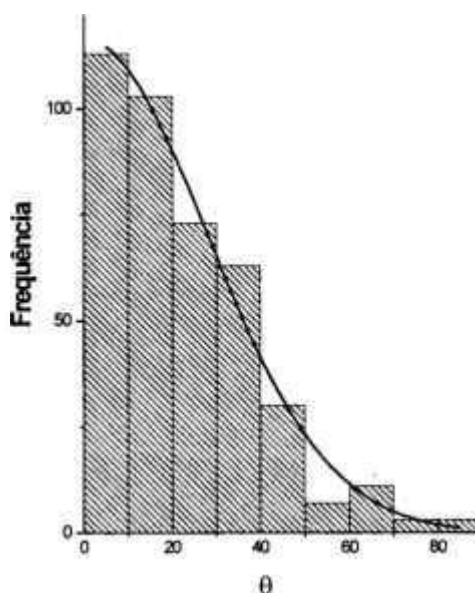


Figura 61 – Histograma obtido pela técnica Kerr para o ímã HD45.

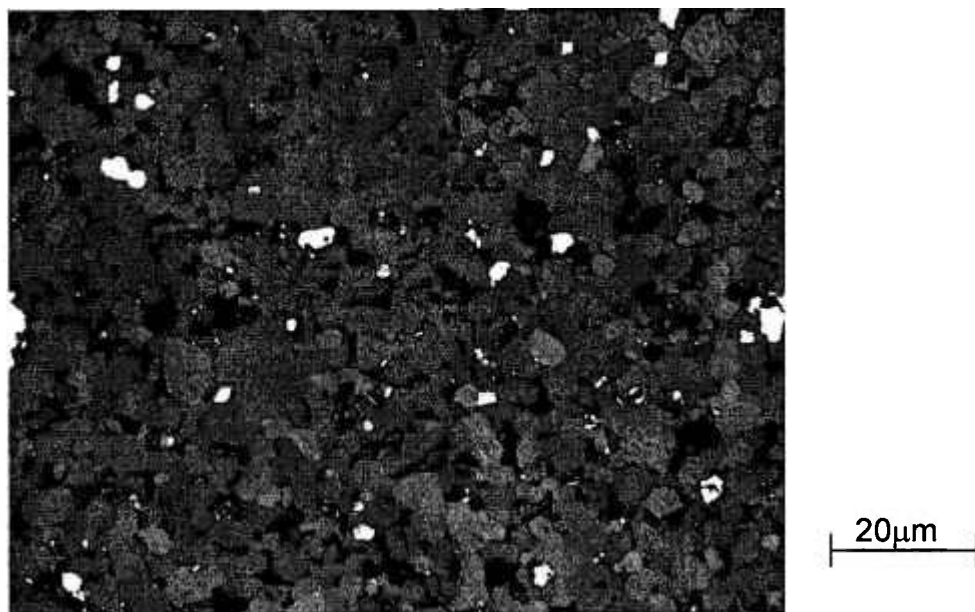


Figura 62 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã HD45 (corte longitudinal).

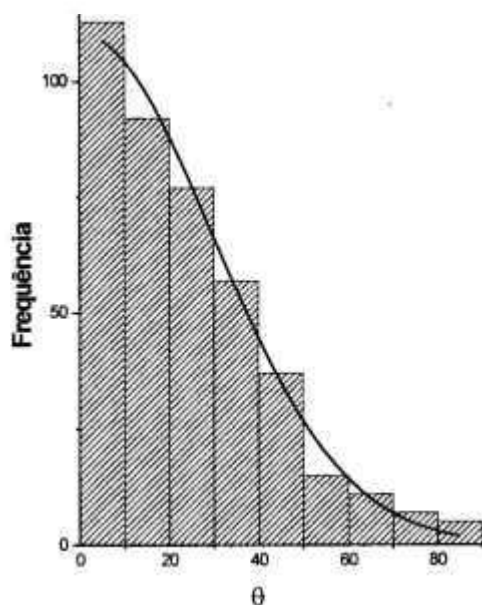


Figura 63 – Histograma obtido pela Técnica Kerr para o ímã sinterizado e tratado termicamente HD45A.

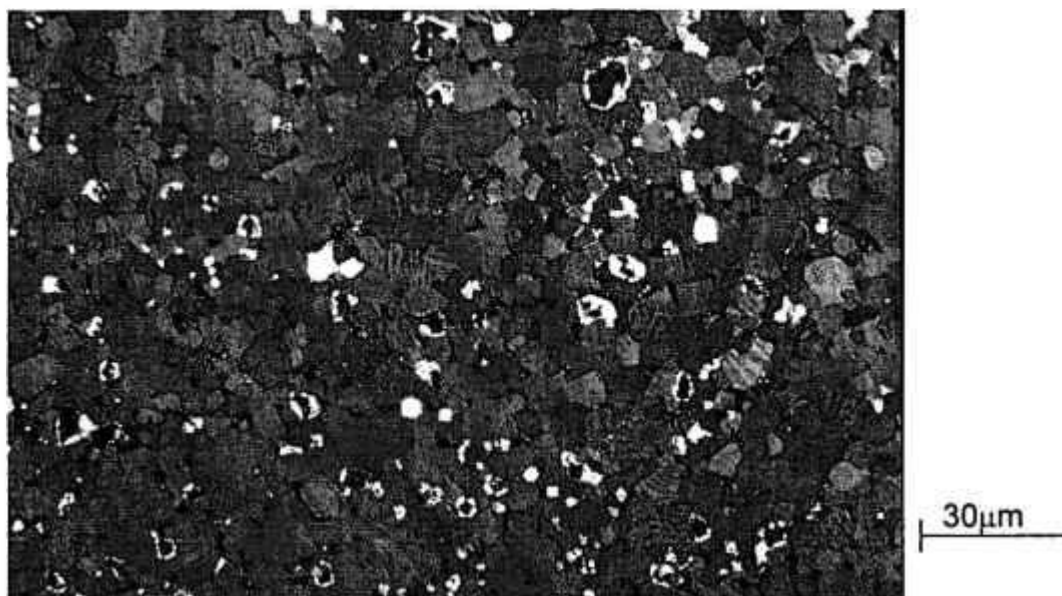


Figura 64 – Domínios magnéticos observados pela técnica Kerr para o ímã HD45A (corte longitudinal).

Para a amostra HD45, cujo histograma é apresentado na Figura 61, o valor calculado para o $\langle \cos \theta \rangle$ usando o método Kerr foi de 0,803 contra 0,963 obtido pela análise de figuras de pólo, enquanto que, para a amostra sinterizada e tratada termicamente HD45A (figura 63) o valor calculado para o $\langle \cos \theta \rangle$ usando o método Kerr foi de 0,784 contra 0,971 obtido pela análise de figuras de pólo.

Considerando que a região iluminada sob luz polarizada seja composta pelos domínios magnéticos que estão alinhados com o eixo c tetragonal, pelos domínios do tipo labirinto (maze) e pelos demais grãos que não mostram contraste no Efeito Kerr, foi possível realizar uma estimativa da fração magnética presente em cada amostra analisada ($f_{\text{área}}$). Este estudo foi conduzido pela determinação da área de cada grão onde o comprimento das diagonais foram medidos para cada grão. No total, mais de 5000 grãos foram medidos e a avaliação do teor da fase magnética determinada pela expressão 16. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 13, como uma forma de

comparação onde são mostrados ainda, os valores calculados para a fração magnética obtidas por figura de pólo (f_{polo}) e pelas medidas de domínios magnéticos (f_{dom}) para os ímãs estudados.

Na tabela 13, observa-se uma diferença de resultados em relação à fração volumétrica da fase matriz calculada com os valores obtidos pela técnica Kerr e por figuras de pólo. A discrepância entre esses valores pode ser explicada pelo fato de que na análise por difração de raios X a área iluminada permite analisar cerca de 250.000 grãos enquanto que, pela técnica Kerr o número de medidas é estatisticamente inferior a este.

Além disto, a técnica Kerr apresenta incertezas para o operador na distinção das linhas do domínio e sua direção. Logo, estes resultados apresentam uma baixa confiabilidade quantitativa. Este fato é mais crítico quanto menor for o grau de alinhamento dos ímãs, uma vez que, quanto menor o grau de orientação maior a possibilidade do feixe polarizado incidir em planos não paralelos ao eixo c (conforme seção 3.3), dificultando o contraste. Portanto, a confiabilidade na determinação dos grãos magnéticos fica comprometida levando a quantificação de valores de fração volumétrica inferiores a quantidade realmente presente na amostra.

Analisando a Tabela 13, no que tange a $f_{\text{área}}$ e f_{dom} , verificamos que a fração volumétrica de fases aumenta com o tempo de moagem. Esta incoerência nos resultados é devido à deficiência do método conforme discutido no parágrafo anterior.

Com o aumento do tempo de moagem, o alinhamento dos grãos é maior bem como o contraste do Efeito Kerr sendo, portanto, maior a definição dos grãos magnéticos levando a resultados mais confiáveis. Haja vista, que para as amostras HD45 e HD45A (com alto grau de alinhamento), os resultados obtidos para f_{polo} e $f_{\text{área}}$ são compatíveis.

Tabela 13 – Fração magnética para o $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ calculada por figuras de pólo , domínios magnéticos e área

	Amostras	$\langle \cos \theta \rangle$ figpol ($\pm 0,01$)	f_{polo} ($\pm 0,02$)	$\langle \cos \theta \rangle$ dom ($\pm 0,01$)	f_{dom} ($\pm 0,02$)	$f_{\text{área}}$ ($\pm 0,02$)
Sinterizadas	HD9	0,63	-	0,77	0,85	0,67
	HD27	0,89	0,80	0,83	0,85	0,71
	HD45	0,96	0,77	0,80	0,92	0,73
Tratadas	HD27A	0,92	0,79	0,82	0,88	0,73
Termicamente	HD45A	0,97	0,77	0,78	0,95	0,75

O Efeito Kerr poderá ser empregado como uma forma alternativa para a medida da fração magnética da fase matriz embora, demande maior tempo de análise e menor precisão que aquelas requeridas para a análise por figuras de pólo.

6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que:

- 1) O plano cristalográfico (004) indica ser uma excelente alternativa para a análise das figuras de pólo, visto que a reflexão (006) apresenta difração vizinha que interfere nas medidas de textura.
- 2) A reflexão (105) foi adotada para a análise de figuras de pólo por apresentar elevada intensidade relativa, que é reflexo dos planos (00 ℓ) orientados a 15 ° do eixo de magnetização.
- 3) Para altos graus de alinhamento, o índice L_{105} é mais sensível para a avaliação qualitativa do grau de orientação dos ímãs.
- 4) A etapa de alinhamento magnético leva a uma distribuição de orientações dos grãos com simetria radial em torno do eixo de magnetização, com maior grau de orientação quanto maior o tempo de moagem.
- 5) Os principais pontos que podem ser destacados do efeito do tratamento térmico são:
 - T.T. melhora a coercividade;
 - T.T. melhora o alinhamento cristalográfico;
 - T.T. aumenta pouco a remanência; e
 - T.T. não altera a fração volumétrica de fases magnéticas.

- 6) O teor de hidrogênio presente no material decrepitado indica estar vinculado ao grau de alinhamento cristalográfico. Amostras preparadas pela dessorção do hidrogênio apresentaram altos valores de remanência e exibiram um excelente alinhamento cristalográfico.
- 7) De uma maneira geral, o aumento do grau de alinhamento dos ímãs acarreta uma redução nos valores de coercividade intrínseca.
- 8) Através das figuras de pólo (004) e (105) é possível quantificar o grau de orientação bem como determinar a fração magnética alinhada presente em cada ímã de PrFeB.
- 9) A observação dos domínios magnéticos, pela técnica Kerr, é um método alternativo para a verificação da orientação magnética dos ímãs. Comparando-se os métodos utilizados neste trabalho para avaliar a orientação cristalográfica, pode-se afirmar que a textura cristalográfica é uma técnica rápida e precisa na análise dos ímãs de PrFeB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIS,O.B.G. & FERRANTE,M. A quantitative evaluation of the degree of magnetic alignment of sintered Nd-Fe-B type magnets. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v.7, n.1, p. 9-13, 1992.

ASSIS,O.B.G. SINKA,V.; FERRANTE,M. The influence of pressing pressure on particle alignment in Nd-Fe-B green compacts. *J. Mat. Sci. Letters*, v.13. p. 1141-3, 1994.

ASSIS,O.B.G. & FERRANTE,M. Magnetic texture enhancement, densification, and grain growth in Nd-Fe-B permanent magnets. *J. Mat. Synth. Processing*, v. 3, n.2, p. 93-103, 1995.

ASSIS,O.B.G. & FERRANTE,M. Caracterização de ímãs por meio da visualização dos domínios magnéticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 20, n.2, p. 133 -9, 1998.

BOWMAN, M.J. & BOOTH, A.D. A review of methods for the examination of magnetic domain structure. *Mat. Characterization*, v. 39, p. 139 -67, 1997.

BUSCHOW, K.H.J. New permanent magnet materials. *Mat. Sci. Rep.*, v. 1, n.1, p. 3 - 63, 1986.

BUSCHOW, K.H.J. ***Ferromagnetic Materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances***, v.4, p. 4, 1988.

BUSCHOW, K.H.J. New developments in hard magnetic materials. ***Rep. Prog. Phys.***, v. 54, n. 9, p. 1123-213, 1991.

BUNGE, H.-J.; ROBERTS, W.T. Orientation distribution, elastic and plastic anisotropy in stabilized steel sheet. ***J. Appl. Cryst.***, v. 2, p. 116-28, 1969.

BUNGE, H.J. & PUCH, K.H. Principles of texture goniometer measurements. ***Z. Metallkunde***, v.75 (2), p.124 - 32, 1984.

CAMPBELL, P. The properties required of Neodymium-Iron-Boron magnets for their major applications. In: 15th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 30 August - 3 September, 1998, Dresden, Germany. ***Proceedings ...***, Dresden, 1998. p. 681-7.

CHANG, W.C.; WU, T.B.; LIU, K.S. A texture study of anisotropic sintered Nd-Fe-B magnets. ***J. Appl. Phys.***, v. 63, n. 8, p. 3531 - 3, 1988.

CHEN, C-W. ***Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials***. North-Holland Publishing Company, 1977.

CHEN, Z.; XIE, F.; SHI, Z.; WANG, L.; FU, H. Effects of grain size, Cu addition and Nd substitution for Pr on intrinsic coercivity in cast-hot-pressed PrFeB magnets. ***J. Appl. Phys.***, v. 70, n.5, p. 2868 - 70, 1991.

CHEN, Z.; SHI, Z.; WANG, L.; FU, H. Microstructure and coercivity of cast hot-pressed Pr-Fe-B magnets with copper addition and neodymium substitution for praseodymium. ***Mat. Sci. Eng.***, B12, p. 243-6, 1992.

CHEN, Z.; SHI, Z.; WANG, L.; FU, H. Microstructure and magnetic properties developed by hot pressing of cast Pr-Fe-B magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 71, n.6, p. 2799 - 804, 1992 b.

CHIN, T-S.; WU, K.F.; HUNG, M.P. An evaluation on the orientation alignment of a Nd-Fe-B powder during magnetic compaction. In: 12th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 1992, Camberra, Australia. *Proceedings ...*, 1992. p. 158- 66.

CORFIELD, M.R.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. The effects of post sintering heat treatments on the microstructures and magnetic properties of Pr-Fe-B and Nd-Fe-B magnets. In: 15th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 30 August - 3 September, 1998, Dresden, Germany. *Proceedings ...*, Dresden, 1998. p. 463 - 71.

CORFIELD, M.R.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. The effects of long term annealing at 1000°C for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr-Fe-B/Nd-Fe-B magnets based on $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ and $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 296, p. 138 - 47, 2000.

CHRISTODOULOU, C.N.; SCHLUP, J.; HADJIPANAYIS, G.C. Oxidation of Fe-R-B powders during preparation of permanent magnets. *J. Appl. Phys*, v. 61, n.8, p. 3760 - 2, 1987.

CROAT, J.J.; HERBST, J.F.; LEE, R.W.; PINKERTON, F.E. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 55, n. 6, p. 2078 - 82, 1984.

CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. New York, N.Y.: Addison-Wesley Publishing Company, 1959.

CULLITY, B.D. *Introduction to magnetic materials*. New York, N.Y.: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

DURST, K.D. & KRONMÜLLER, H. Determination of intrinsic magnetic material parameters of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ from magnetic measurements of sintered $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 59, p. 86 -94, 1986.

DURST, K-D. & KRONMÜLLER, H. The coercive field of sintered and Melt-Spun NdFeB magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 68, p. 63-75, 1987.

FARIA, R.N.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. High coercivity sintered Pr-Fe-B-Cu magnets using the hydrogen decrepitation process. *J. Alloys and Compounds*, v. 177, p. 311 – 20, 1991.

FARIA, R.N.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. The effect of ingot heat treatment on the magnetic properties of Pr-Fe-B-Cu hydrogen decrepitation sintered magnets. *J. Alloys and Compounds*, v. 185, p. 81 – 8, 1992.

FARIA, R.N. *The structures and properties of Pr/Nd-Fe-B-(Cu) permanent magnets and alloys*. Birmingham, England: 1993. Tese (Doutoramento) - School of Metallurgy and Materials, Faculty of Engineering, University of Birmingham.

FARIA, R.N.; YIN, X.J.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. Microstructural and magnetic studies of Pr-Fe-B-Cu HD sintered magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 129, p. 263 - 70, 1994.

FARIA, R.N.; WILLIAMS, A.J.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R. Magnetic properties of Pr-Fe-B sintered magnets produced from hydride powder and from partially and totally desorbed hydride powder. In: FOURTEENTH INTERNATIONAL

WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brasil. *Proceedings...*, 1996. p. 570-9.

FASTENAU, R.H.J. & LOENEN, E.J. Applications of rare earth permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 157/158, p. 1 - 6, 1996.

FERRANTE, M.; FREITAS, E.; SINKA, V. Process technology, properties and microstructure of hot rolled rare earth-transition metal-boron permanent magnets. *Mat. Sci. Techn.*, v. 15, p. 501-9, 1999.

FIDLER, J.; KNOCH, K.G.; KRONMULLER, H.; SCHNEIDER, G. Analytical TEM study of Al – doped, “two-phase” Nd-Fe-B sintered magnets. *J. Mater. Res.*, v. 4, n. 4, p. 806 - 14, 1989.

FIDLER, J. & SCHREFL, T. Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity. *J. Appl. Phys.*, v. 79, n.8, p. 5029 - 39, 1996.

GIVORD, D.; LIÉNARD, A.; PERRIER, R.; TENAUD, P.; VIADIEU, T. Determination of the degree of crystallites orientation in permanent magnets by X-Ray scattering and magnetic measurements. *J. Phys. Colloq.*, C6, v. 46, n. 9, p. 313-7, 1985.

GRIEB, B.; PITHAN, C.; HENIG, E.-Th.; PETZOW, G. Replacement of Nd by an intermetallic phase in the intergranular region of Fe-Nd-B sintered magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6354-6, 1991.

GUTFLEISCH, O. & HARRIS, I.R. Hydrogen assisted processing of rare-earth permanent magnets. In: 15th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 30 August - 3 September, 1998, Dresden, Germany. *Proceedings ...*, Dresden, 1998. p. 487 - 506.

HARRIS, I.R. The potential of hydrogen in permanent magnet production. *J. Less-Common Met.*, v. 131, p. 245 - 62, 1987.

HARRIS, I.R. The potential of the HD-process in permanent magnet production. In: 9th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, August 31-September 2, 1987, Bad Soden, FRG. *Proceedings ...*, Bad Soden, p. 249 - 64, 1987 b.

HARRIS, I.R.; McGUINNESS, P.J.; JONES, D.G.R.; ABELL, J.S. Nd-Fe-B permanent magnets: Hydrogen absorption/desorption studies (HADS) on $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Physica Scripta*, v. T19, p. 435 - 40, 1987 c.

HARRIS, I.R. & McGUINNESS, P.J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets and in the characterisation of NdFeB-type alloys and magnets. In: 11th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, October 21-24, 1990, Pittsburgh, PA, USA. *Proceedings ...*, Pittsburgh, 1990. p. 29 - 48.

HATHERLY, M. & HUTCHINSON, W.B. *An introduction to textures in metals*. The Institution of Metallurgists, London, 1979.

HERBST, J.F. & TRACY, J.C. On estimating remanent magnetization from X-ray pole figure data. *J. Appl. Phys.*, v. 50, n. 6, p. 4283 - 4, 1979.

HIROSAWA, S. & TSUBOKAWA, Y. The Nd-Fe-B materials for permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mat*, v. 84, p. 309 - 16, 1990.

HÜTTEN, A. Processing, structure and property relationships in Nd-Fe-B magnets. *JOM - Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, v. 44, n. 3, p. 11 - 5, 1992.

JIANG, S.Y.; CHEN, H.Y.; CHENG, S.F.; BOLTICH, E.B.; SANKAR, S.G.; LAUGHLIN, D.E.; WALLACE, W.E. Magnetic properties of R-Fe-B and R-Fe-Co-Al-B magnets (R=Pr and Nd). *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5510 - 2, 1988.

JILES, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic materials*. New York, N.Y.: Ed. Chapman and Hall, 2nd edition, 1998.

JINGHUA, T.; YIYING, H.; JINGKUI, L. The Pr-Fe-B ternary system. *Scientia Sinica*, Série A, v. XXX, n. 6, p. 607 - 19, 1987.

JONES, D.G.R.; KORT, K.; HARRIS, I.R. The processing characteristics of (Nd,Pr)-Fe-B permanent magnets alloys. In: FOURTEENTH INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brasil. *Proceedings ...*, 1996. p. 339-48.

KALLEND, J.S.; KOCKS, U.F.; ROLLETT, A.D.; WENK, H.R. Operational texture analysis. *Mat. Sci. Eng.*, A132, p. 1-11, 1991.

KANEKO, Y.; TOKUHARA, K.; ISHIGAKI, N. Research on high performance Nd-Fe-B sintered magnets. *Vacuum*, v. 47, n. 6/8, p. 907-10, 1996.

KAWAI, T.; MA, B.M.; SANKAR, S.G.; WALLACE, W.E. Effect of crystal alignment on the remanence of sintered NdFeB magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 67, n. 9, p. 4610 - 3, 1990.

KIANVASH, A. & HARRIS, I.R. Magnetic properties of the sintered magnets produced from a Nd-Fe-B-Cu-type material. *J. Appl. Phys.*, v. 70, n. 10, p. 6453-5, 1991.

KIANVASH; A. & HARRIS, I.R. The influence of free iron on the hydrogen decrepitation capability of some Nd(Pr)-Fe-B alloys. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 279, p. 245 - 51, 1998.

KIM, A.S. Magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets from hydrided materials. ***J. Appl. Phys.***, v. 70, n. 10, p. 6462-4, 1991.

KIM, A.S. & CAMP, F.E. Design of high coercivity REFeB permanent magnets. In: FOURTEENTH INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, September 1-4, 1996, São Paulo, Brasil. ***Proceedings ...***, 1996. p. 678-88.

KOESTLER, C.; CHANDRAMOULI, M.; THOMAS, G.; SCHULTZ, L. Microstructure of mechanically alloyed Nd₁₆Fe₇₆B₈ - magnets. ***J. Magn. Magn. Mat.***, v. 110, p. 264 - 74, 1992.

KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. ***X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials***. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., A Wiley - Interscience Publication, 2nd edition, 1974.

KRONMÜLLER, H.; DURST, K-D.; HOCK, S.; MARTINEK, G. Micromagnetic analysis of the magnetic hardening mechanisms in RE-Fe-B magnets. ***J. Phys. Colloq., C8***, v. 49, n. 12, p. 623 - 8, 1988.

KUMAR, K. RETM₅ and RE₂TM₁₇ permanent magnets development. ***J. Appl. Phys.***, v. 63, n. 6, p. R13-R57, 1988.

KWON, H.W.; BOWEN, P.; HARRIS, I.R. Microstructural and magnetic studies on Pr-Fe-B-Cu alloys. ***J. Appl. Phys.***, v. 70, n. 10, p. 6357-9, 1991.

LANDGRAF, F.J.G. *Transformações de fase no sistema Neodímio – Ferro – Boro*. São Paulo: 1992. Tese (Doutoramento) -. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

LIMA, N.B.; SERNA, M.M.; SANTOS, H.O.; FARIA, R.N.; WILLIAMS, A.J.; HARRIS, I.R. X Ray determination of crystal alignment in Pr-Fe-B sintered magnets produced from hydride powder and from partially and totally desorbed hydride powder. In: 13th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS. 8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN RARE-EARTH TRANSITION METAL ALLOYS, September 11-14, 1994, Birmingham, U.K. *Proceedings ...*, Birmingham, 1994. p. 109 - 18.

LIU, S. Magnetic alignment in powder magnet processing. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 10, p. 6757-9, 1994.

LOGRASSO, B.K.; REAVES, R.; ANDERSON, I.; McCALLUM, R.W. Powder processing of rare earth-iron-boron permanent magnets. *Reviews in Particulate Materials*, v. 3, p. 223 - 54, 1995.

MARCONDES, P.V.P. & FARIA, R.N. Microstructural studies on Pr-Fe-B-Cu magnets produced by upset forging of cast ingot. *Mat. Sci. Eng.*, A272, p. 245-9, 1999.

MARTIN, D.L. A metallographic method for the determination of crystal alignment in Co-R permanent magnets. In: AIP Conf. Proc., (29), March, 1976. *Proceedings ...*, 1976. p. 614-5.

MARTINEZ, J.C.G.; MISSELL, F.P.; LANDGRAF, F.J.G. Magnetic viscosity and texture in sintered NdFeB and NdDyFeB magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 73, p. 267 - 72, 1988.

McCORD, J. & HUBERT, A. Normalized differential Kerr microscopy an advanced method for magnetic imaging. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v. 171, p. 555-62, 1999.

McGUINNESS, P.J. & HARRIS, I.R. The use of hydrogen in the production and characterization of NdFeB magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5308 - 10, 1988.

McGUINNESS, P.J. *The study of NdFeB hydrides and their application to the production of permanent magnets*. Birmingham, England: 1989. Tese (Doutoramento) -. School of Metallurgy and Materials, Faculty of Engineering, University of Birmingham.

McGUINNESS, P.J.; AHMED, A.; JONES, D.G.R.; HARRIS, I.R. The hydrogen decrepitation behavior of alloys and magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈. *J. Appl. Phys.*, v. 67, n. 9, p. 4626 - 8, 1990.

MEISNER, G.P. & BREWER, E.G. Crystallographic alignment analysis of Nd₂Fe₁₄B materials using standard X Ray powder diffraction spectra. *J. Appl. Phys.*, v. 72, n. 7, p. 2659 - 64, 1992.

MIAO, W.F.; DING, J.; McCORMICK, P.G.; STREET, R. Effect of mechanical milling on the structure and magnetic properties of Nd₁₆Fe₇₆B₈. *J. Phys. D: Appl. Phys*, v. 29, p. 2370 - 5, 1996.

MISHRA, R.K.; CHEN, J.K.; THOMAS, G. Effect of annealing on the microstructure of sintered Nd-Fe-B magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 59, n.6, p. 2244- 6, 1986.

MISHRA, R.K. Electron microscopy and the study of microstructure and domain structure of magnetic materials. *Mat. Sci. Eng.*, B7, p. 297-306, 1991.

NEIVA, A.C. *Diagramas de fases de interesse para a produção de ímas permanentes Pr-Fe-B e Sm-Ti-Fe*. São Paulo: 1993. Tese (Doutoramento). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ORMEROD, J. The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets. *J. Less-Common Met.*, v. 111, p. 49 - 69, 1985.

ORMEROD, J. Powder metallurgy of rare earth permanent magnets. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 25, n. 3, p. 197 - 205, 1989.

PERNET, M.; CHATEIGNER, D.; GERMI, P. X-ray texture analysis in YbaCuO ceramics and films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 195, p. 149 - 56, 1993.

PUCH, K.H.; KLEIN, H.; BUNGE, H.J. A new computer operated texture goniometer. *Z. Metalkde*, v.75 (2), p.133 - 9, 1984.

QIU, Z. Q. & BADER, S. D. Surface magneto-optic Kerr effect (SMOKE). *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 200, p. 664 -78, 1999.

RAMESH, R. & THOMAS, G. Interrelationships between structure and property in magnetic materials. *Mat. Sci. Eng.*, B3, p. 435-41, 1989.

ROBINSON, A.L. Powerful new magnet material found. *Science*, v. 223, p. 920- 2, 1984.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, N.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *J. Appl. Phys.*, v. 55, n. 6, p. 2083 - 7, 1984.

SAGAWA, M. & HIROSAWA, S. Magnetic hardening mechanism in sintered R-Fe-B permanent magnets. *J. Mater. Res.*, v. 3, n. 1, p. 45-54, 1988.

SCHULZ, L.G. A direct method of determining preferred orientation of a flat reflection sample using a Geiger counter X-ray spectrometer. *J. Appl. Phys.* v. 20, p. 1030-3, 1949.

SCOTT, D.W.; MA, B.M.; LIANG, Y.L.; BOUNDS, C.O. Microstructural control of NdFeB cast ingots for achieving 50 MGOe sintered magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 79, n. 8, p. 4830-2, 1996.

SEARLE, C.W.; DAVIS, V.; HUTCHENS, R.D. Magnetically determined particle alignment factors of sintered rare-earth cobalt permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 53, n. 3, p. 2395 - 7, 1982.

SHIMAO, M.; MIYATA, K.; KUSUNOKI, M.; MINOWA, T. Evaluation of magnetic alignment in Nd-Fe-B magnet by magneto-optical domain observation. In: 15th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 30 August - 3 September, 1998, Dresden, Germany. *Proceedings ...*, Dresden, 1998. p. 959 - 68.

SHIMODA, T.; AKIOKA, K.; KOBAYASHI, O.; YAMAGAMI, T. High-energy cast Pr-Fe-B magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5290 - 2, 1988.

SMALLMAN, R.E.; HARRIS, I.R.; DUGGAN, M.A. Microstructure and materials processing. *J. Mat. Process. Techn.*, v. 63, p. 18-29, 1997.

STADELMAIER, H.H. Magnetic properties of materials. *Mat. Sci. Eng.*, v. A287, p. 138 -45, 2000.

STANLEY, J.K. *Electrical and magnetic properties of metals*. American Society for Metals, 1963.

STUVE, H.P. & FAUSTMANN, J.. *Introducción a las texturas de los materiales metálicos*. Madrid, Spain. Editorial Montecorvo, 1969.

SWARTZENDRUBER, L.J. Properties, units and constants in magnetism. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 100, p. 573-5, 1991.

TALIJAN, N.M.; NICOLIC, A.M.; TROSIC, J.T.S.; JOVANOVIC, Z.D. Using X-ray analysis for the optimisation of the sintering of SmCo₅ magnets. In: 15th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE-EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 30 August - 3 September, 1998, Dresden, Germany. *Proceedings ...*, Dresden, 1998. p. 987 - 93.

TOUSSAINT, J.C.; KEVORKIAN, B.; GIVORD, D.; ROSSIGNOL, M.F. Micromagnetic modelling of magnetization reversal in permanent magnets. In: NINTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAGNETIC ANISOTROPY AND COERCIVITY IN RARE-EARTHS TRANSITION METAL ALLOYS, September 5, 1996, São Paulo, Brasil. *Proceedings ...*, 1996. p. 59-68.

VILLAS BOAS, V. *Mecanismos de coercividade e fases intergranulares em ímãs RFeB*. São Paulo: 1992. Tese (Doutoramento) - Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

WANG, Y.R.; GURUSWAMY, S.; PANCHANATHAN, V. Texture study in hot deformed magnet quenched NdFeB magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 8, p. 4450-2, 1997.

WANG, J.Y.; LEWIS, L.H.; WELCH, D.O.; CANFIELD, P. Magnetic domain imaging of Nd₂Fe₁₄B single crystals with unmodified scanning electron microscopy. *Mat. Characterization*, v. 41, p. 201-9, 1998.

WEIZHONG, T.; SHOUZENG, Z.; BING, H. Grain size dependence of coercivity of sintered Nd-Fe-B permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 94, p. 67 -73, 1991.

WENK, H.R. *Preferred orientation in deformed metals and rocks: An introduction to modern texture analysis*. Academic Press, Inc., 1985.

WILLIAMS, A.J.; McGUINNESS, P.J.; HARRIS, I.R. Mass spectrometer studies of hydrogen desorption from hydrided NdFeB. *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, n. 5, p. 1945-7, 1990.

YU, L-G.; GUO, H.; HENDRIX, B.C.; XU, K-W.; HE, J-W. Improvements in the quantitative evaluation of three-dimensional texture. I: The nature of the information obtained from pole figures. *J. Appl. Cryst*, v. 28, p. 527-31, 1995.

ZHANG, X.J. *A study of coercivity behaviour of Nd₂Fe₁₄B – type alloys via gas processing*. Birmingham, England: 1991. Tese (Doutoramento). School of Metallurgy and Materials, Faculty of Engineering, University of Birmingham.

ZHOU, S.; LI, L.; ZHANG, L.; HU, Q. The magnetic properties and domains of sintered Pr-Fe-B permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 54 – 57, p. 521 -2, 1986.

ZHOU, S.Z ; ZHOU, Y.X.; GRAHAM Jr., C.D. X-ray determination of alignment in NdFeB magnets. *J. Appl. Phys.*, v. 63, n. 8, p. 3534-6, 1988.

ZHOU, G.F.; FU, S.Y.; SUN, X.K.; CHUANG, Y.C. Influence of annealing on the magnetic properties and microstructure of Nd-Fe-B based magnets. *Phys. Stat. Sol. A*, v. 121, n. 1, p. 257 - 64, 1990.