

AVALIAÇÃO DO ALINHAMENTO CRISTALOGRÁFICO EM ÍMÃS SINTERIZADOS DE PrFeB UTILIZANDO ANÁLISES DE FIGURAS DE PÓLO

A.R.M. CASTRO*, M.M. SERNA, E. GALEGO, K. IMAKUMA, R.N. FARIA, N.B. LIMA
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN, São Paulo, Brasil

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados da investigação conduzida para correlacionar as propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados de PrFeB com o grau de alinhamento cristalográfico obtido por análises de figuras de pólo. Ímãs de PrFeB com composição $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ foram preparados pelo processo de decrepitação por hidrogênio em diferentes condições de processamento. A técnica de difração de raios X foi empregada para a obtenção das figuras de pólo (004) e (105). Os resultados experimentais correlacionando a textura com as propriedades magnéticas dos ímãs (B_r e iH_c) indicam ser o $\langle \cos\theta \rangle$ uma forma eficiente para a quantificação do grau de alinhamento cristalográfico dos ímãs.

Palavras-chave: textura, difração de raios X, ímãs permanentes, prazeodímio.

* Contato: e-mail: arcastro@net.ipen.br, e-mail: nblima@net.ipen.br

1. Introdução

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 que são projeções estereográficas e 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 [1-5].

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 [6-15]. Entretanto, poucos trabalhos estão disponíveis em estudos sistemáticos correlacionando a textura cristalográfica em ímãs de PrFeB utilizando análises de figuras de pólo.

Neste trabalho, a orientação cristalográfica dos ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ foram investigadas utilizando-se as figuras de pólo (004) e (105) por raios X e o $\langle \cos\theta \rangle$ determinado. Além disso, uma metodologia para a determinação da fração volumétrica da fase matriz (fase ϕ) presente em cada ímã estudado é proposta.

2. Experimental

Ímãs de PrFeB com composição $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ foram preparados pela técnica de metalurgia do pó utilizando o processo de decrepitação por hidrogênio descrito por Faria et al. [16]. Os parâmetros de processo a serem considerados foram a variação do tempo de moagem do material decrepitado entre 18 e 45 horas, sinterização a 1060 °C por 1 hora e posterior tratamento térmico por 1000°C por 24 horas.

As amostras, sinterizadas e tratadas termicamente, foram examinadas pela técnica

de difração de raios X e as figuras de pólo (004) e (105) determinadas pelo método de reflexão de Schulz [17]. Utilizou-se um difratômetro de raios X, marca Rigaku, modelo DMAX 2000, com goniômetro de textura e software de controle e aquisição de dados. A radiação CrK α ($\lambda = 2,29092 \text{ \AA}$) foi empregada nestes experimentos onde, o ângulo α foi variado entre 0° e 75° e o ângulo azimutal β variou entre 0° e 360° , ambos com passo de 5° . 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:

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

As curvas obtidas para o plano cristalográfico (004) foram ajustadas por uma distribuição Gaussiana e o $\langle \cos \theta \rangle$ calculado pelo modelo proposto por Stoner-Wohlfarth [18], utilizando a equação:

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

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:

$$L_{105} = \frac{L(\theta_c = 15^\circ)}{L(\theta_c = 0^\circ)} \quad (3)$$

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 Pr₂Fe₁₄B foi estimada pela expressão indicada por Searle et al. [19] e Kaneko et al. [20]:

$$Br = \langle \cos \theta \rangle \cdot f \cdot P \cdot Is \quad (4)$$

onde Br é a remanência dos ímãs de PrFeB, $\langle \cos \theta \rangle$ é o grau de orientação que varia entre 0,5 para amostras isotrópicas e 1,0 para amostras que exibem um perfeito alinhamento cristalográfico, Is é a polarização espontânea e igual a 1,58T para ímãs de PrFeB [21]. A densidade relativa dos ímãs (P = densidade do ímã / densidade teórica) foi calculada pelo método hidrostático, sendo considerada, em média, igual a 0,97.

3. Resultados e Discussão

Neste trabalho, os difratogramas de raios X mostraram um grande número de linhas de difração para as amostras cominuídas por 18 horas enquanto que, para para o ímã moído por 45 horas, que apresentou um melhor alinhamento cristalográfico, apenas três fortes reflexões foram identificadas como sendo a (004), (105) e (006).

Chang [8] e Wang [13] 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 °.

A Figura 1 apresenta, respectivamente, as figuras de pólo e a sua representação tridimensional obtidas neste trabalho para a amostra cominuída por 45 horas.

Pelas figuras de pólo (004) bi e tridimensionais apresentadas é possível verificar simetria radial de distribuição dos planos (00 ℓ). Além disto, verificou-se que o aumento do tempo de moagem favoreceu a ocorrência de uma maior simetria radial conduzindo a um melhor alinhamento cristalográfico dos ímãs. Este comportamento poderá ser 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.

A partir 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 (1). As curvas de

intensidade normalizada obtidas são apresentadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente, para os ímãs preparados pelo processo HD sinterizados e tratados termicamente, moídos por 18, 27, 36 e 45 horas.

Pelos dados apresentados na Figura 2, é possível observar que o ímã produzido com tempo de moagem de 45 hs exibiu o melhor alinhamento cristalográfico para ambas reflexões. Para as amostras cominuídas por 18 hs observou-se um alargamento do perfil de orientação causado pelo menor grau de alinhamento desses ímãs.

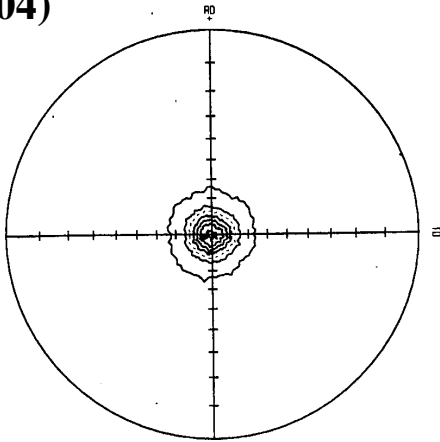
O gráfico da Figura 3 representativo para o plano (105) mostra ainda que os ímãs com alto grau de orientação apresentam um máximo, em aproximadamente 15°. É possível observar que quanto maior a orientação dos planos (00 ℓ) a reflexão (105), a 15 ° do eixo de magnetização, torna-se mais bem definida apresentando 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. É possível verificar que os ímãs tratados termicamente apresentaram melhor alinhamento cristalográfico que aqueles não submetidos 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.

(004)



(105)

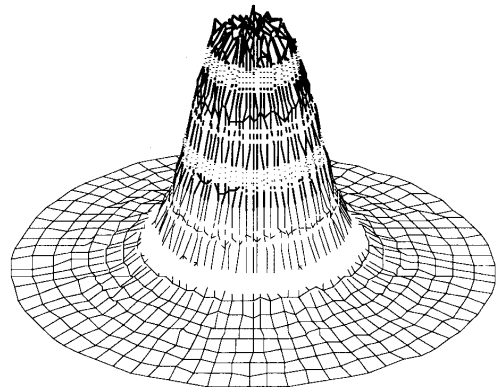
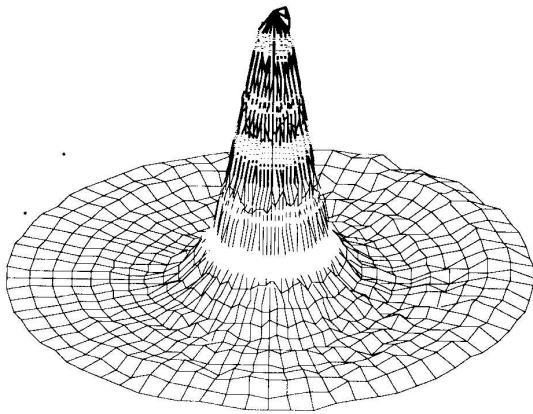
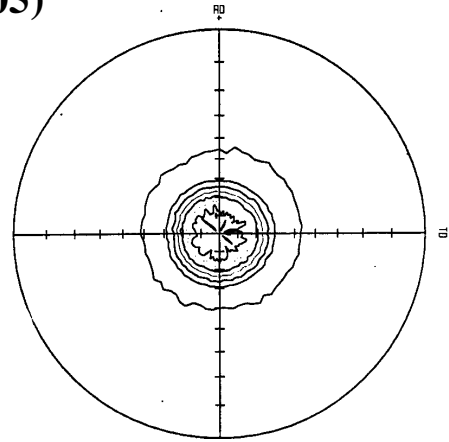


Figura 1 – Figuras de pólo e sua representação tridimensional dos planos cristalográficos (004) e (105) para a amostra moída por 45 horas.

As curvas de intensidade normalizada para os ímãs HD obtidas em relação ao plano cristalográfico (004) foram ajustadas por uma distribuição gaussiana e o $\langle \cos\theta \rangle$ calculado utilizando-se a equação (2). A Figura 4

apresenta estes resultados onde o grau de orientação foi plotado em função da remanência medida, após sinterização e tratamento térmico, para cada amostra analisada.

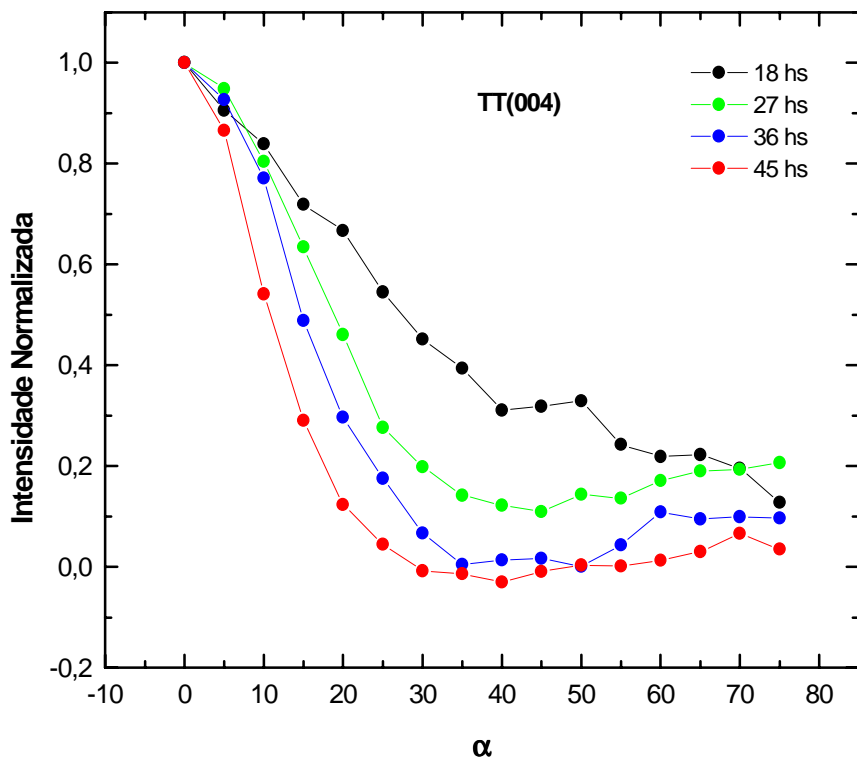
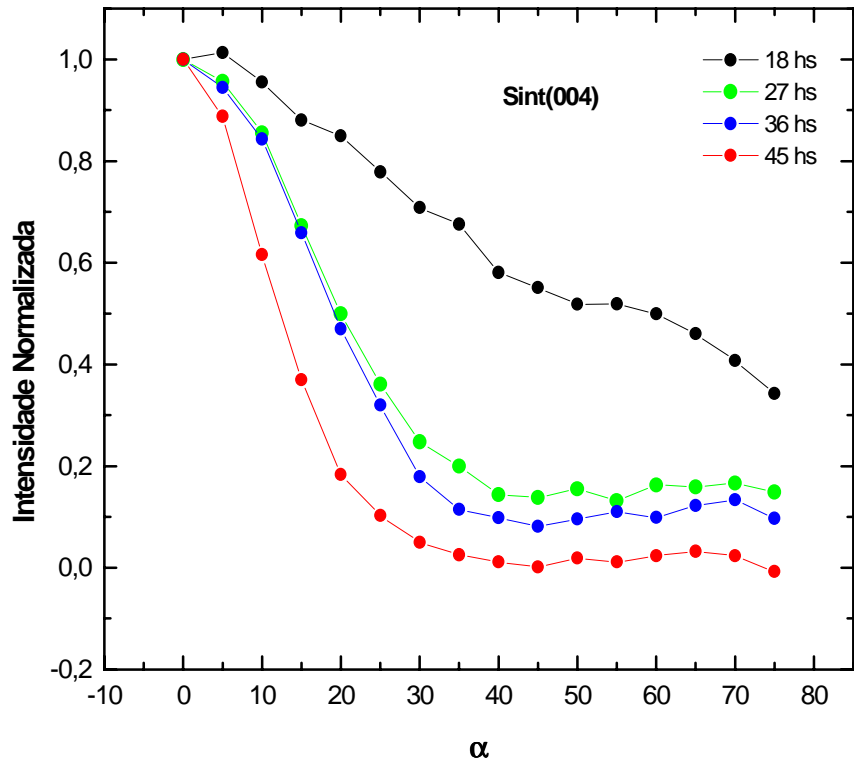


Figura 2 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para os ímãs de PrFeB sinterizados e tratados termicamente (plano cristalográfico (004)).

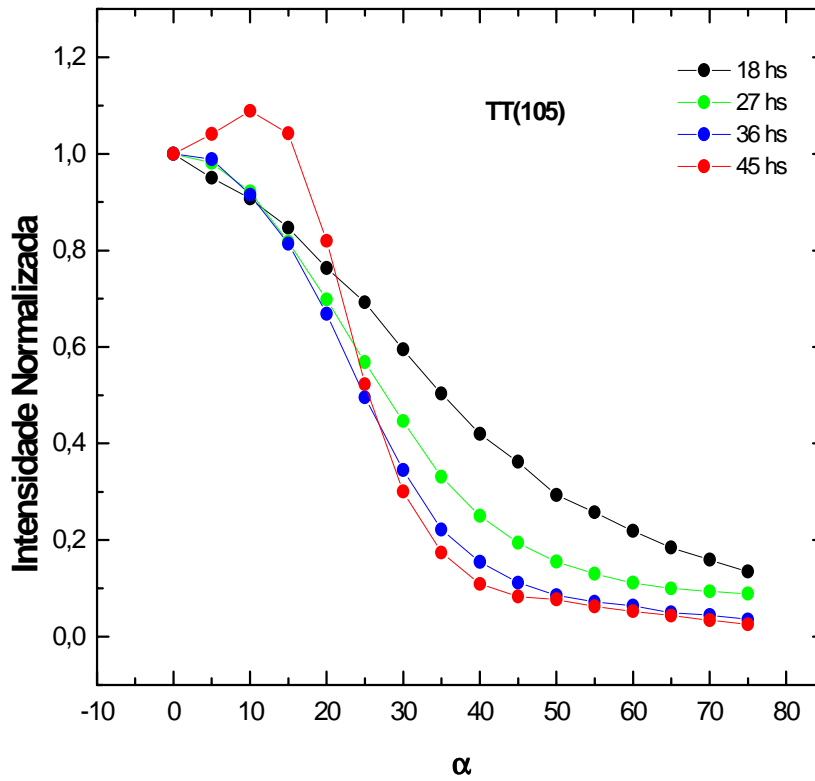
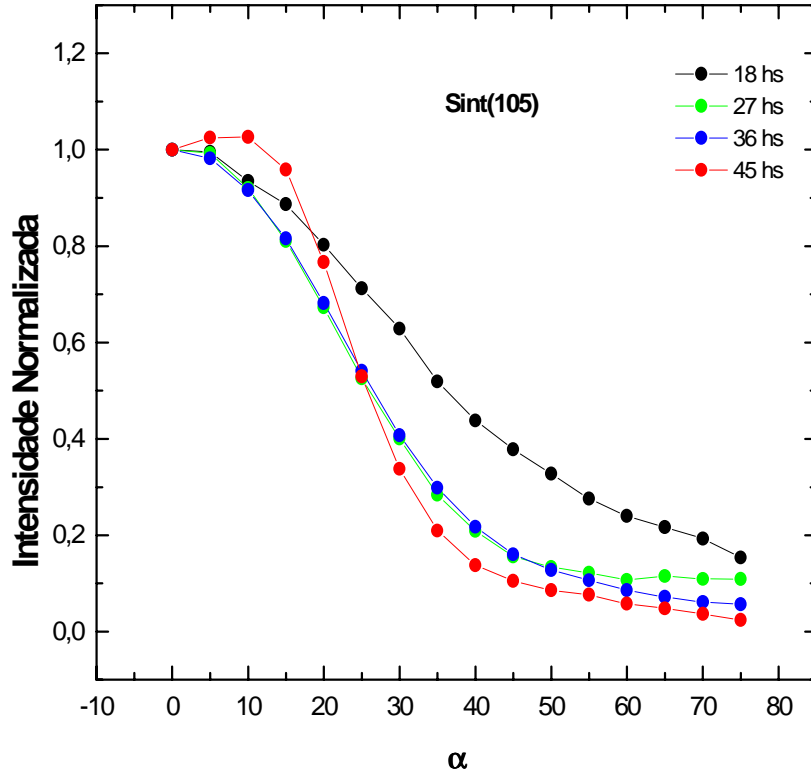


Figura 3 – Curvas de intensidade normalizada versus ângulo α para os ímãs de PrFeB sinterizados e tratados termicamente (plano cristalográfico (105)).

Os resultados mostrados na Figura 4 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.

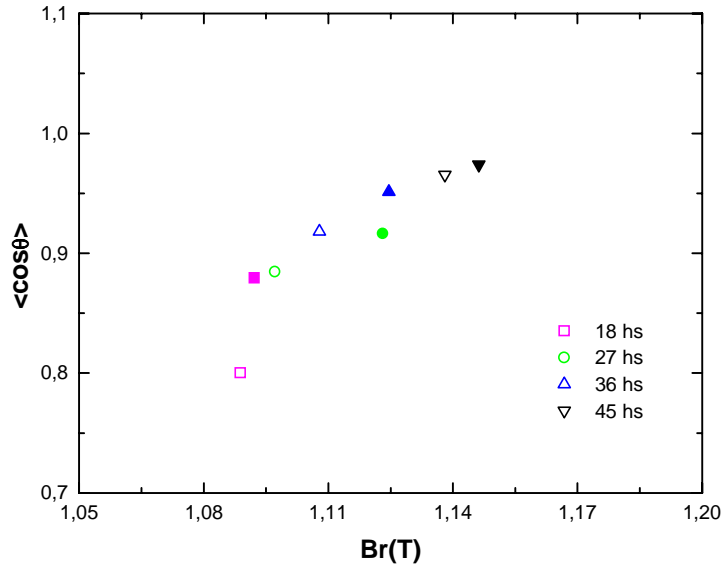


Figura 4 – Dependência da remanência em função de $\langle \cos\theta \rangle$ (símbolos claros: ímãs sinterizados; símbolos escuros: ímãs tratados termicamente).

A partir deste valor 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 (3) e é expressa pela notação L_{105} . Estes resultados podem ser melhor observados na Figura 5, onde a razão L_{105} é plotada em função da remanência exibida pelos ímãs estudados. 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 4 ($\langle \cos\theta \rangle$) 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.

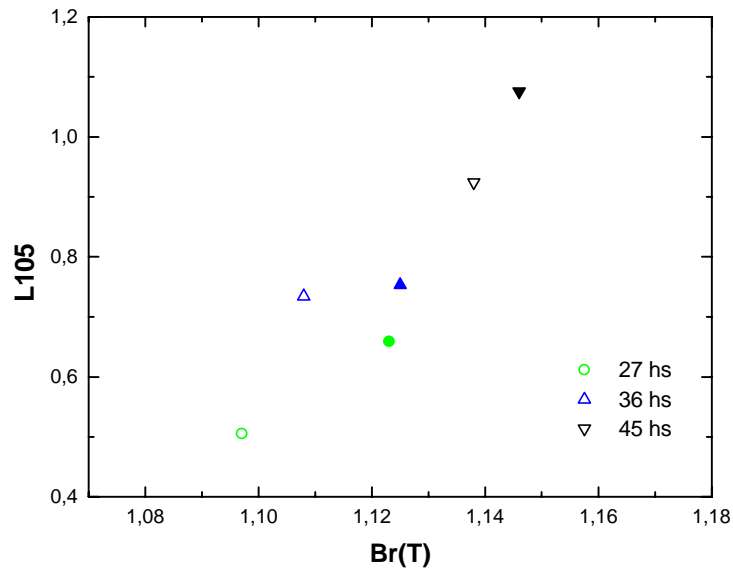


Figura 5 – Dependência da remanência em função de L_{105} (símbolos claros: ímãs sinterizados; símbolos escuros: ímãs tratados termicamente).

Dentro deste propósito, é possível verificar nos resultados mostrados na Figura 5, que os ímãs obtidos pelo processo HD moídos por 45 horas e tratados termicamente, se destacam como as amostras que apresentaram melhor alinhamento cristalográfico.

A partir dos valores de $\langle \cos\theta \rangle$ foi realizada uma avaliação da fração magnética presente em cada ímã estudado. A fração volumétrica da fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi estimada utilizando-se a equação (4) e a máxima remanência alcançada por um ímã permanente ideal considerada como sendo igual a 1,58 T [21]. 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 apresentadas na Tabela 1.

Os resultados apresentados na Tabela 1 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 alto vácuo durante o tratamento térmico com a conseqüente redução da fase magnética.

Tabela 1 – Grau de orientação $\langle \cos \theta \rangle$, propriedades magnéticas e fração volumétrica para ímãs de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$

	Tempo de Moagem	$\langle \cos \theta \rangle$ ($\pm 0,01$)	Br (T) ($\pm 0,02$)	μ_0 iHc (T) ($\pm 0,02$)	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,02$)	f ($\pm 0,02$)
Sinterizadas	18 hs	0,80	1,09	1,49	7,37	0,88
	27 hs	0,89	1,10	1,32	7,38	0,80
	36 hs	0,92	1,11	1,43	7,35	0,78
	45 hs	0,96	1,14	1,39	7,32	0,77
Tratadas Térmicamente	18 hs	0,88	1,09	1,75	7,38	0,80
	27 hs	0,92	1,12	1,67	7,39	0,79
	36 hs	0,95	1,13	1,53	7,37	0,77
	45 hs	0,97	1,15	1,49	7,30	0,77

4. Conclusões

Este trabalho descreve técnicas cristalográficas para a avaliação do grau de alinhamento em ímãs de PrFeB a partir de análises de figuras de pólo, curvas de intensidade normalizada além de propor um método para a estimativa da fração magnética presente em cada ímã estudado. Podemos concluir que :

- 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 .
- a reflexão (105) foi adotada para a análise de figuras de pólo por apresentar elevada intensidade relativa nas amostras estudadas , apesar de não pertencer a direção do eixo de fácil magnetização .

- $\langle \cos \theta \rangle$ e L_{105} mostram ser parâmetros confiáveis para a avaliação do grau de alinhamento cristalográfico dos ímãs de PrFeB ,
- 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 estudado.
- comparando-se os métodos utilizados neste trabalho para avaliar a orientação magnética, pode-se afirmar que a textura cristalográfica é uma técnica extremamente rápida e precisa na análise dos ímãs de PrFeB.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

- [1] B.D.CULLITY : **Elements of X-ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, 1959.
- [2] B.D.CULLITY : **Introduction to magnetic materials**. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [3] H.P. KLUG & L.E. ALEXANDER : **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. John Wiley & Sons, Inc., A Wiley- Interscience Publication, 2nd edition,1974.
- [4] M. HATHERLY & W.B. HUTCHINSON : **An introduction to textures in metals**. The Institution of Metallurgists, London, 1979.
- [5] H.J. BUNGE & K.H. PUCH : **Z. Metalkde**,75(2) (1984),124
- [6] D. GIVORD; A. LIENARD; R. PERRIER; P. TENAUD; T. VIADIEU : **J. Phys. Colloq**, C6,46(9) (1985),313
- [7] S.Z. ZHOU; Y.X. ZHOU; C.D. GRAHAM : **J. Appl. Phys.**,63(8) (1988),3534
- [8] W.C.CHANG , T.B.WU , K.S.LIU : **J.Appl. Phys.**,63(8) (1988), 3531
- [9] T.KAWAI, B.M.MA, S.G.SANKAR, W.E.WALLACE : **J.Appl.Phys.**,67(9) (1990), 4610
- [10] G.P.MEISNER AND E.G.BREWER : **J.Appl.Phys.**,72(7) (1992), 265
- [11] N.B.LIMA, M.M.SERNA, H.O.SANTOS, R.N.FARIA, A.J.WILLIAMS, I.R.HARRIS in: **Eighth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys**, Birmingham (1994), 109
- [12] D.W.SCOTT, B.M.MA, Y.L.LIANG,C.O.BOUNDS : **J.Appl. Phys.**,79(8) (1996), 4830
- [13] Y.R.WANG, S.GURUSWAMY, V. PANCHANATHAN : **J.Appl. Phys.**,81(8) (1997), 4450
- [14] N.M. TALIJAN; A.M. NICOLIC; J.T.S. TROSIC; Z.D. JOVANOVIC in: **Ninth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys**, São Paulo (1996), 59
- [15] M.FERRANTE; E. FREITAS; V. SINKA : **Mat.Sci. Techn.**,15 (1999),501
- [16] R.N.FARIA, A.J.WILLIAMS, J.S.ABELL, I.R.HARRIS in: **Fourteenth International Workshop on Rare-Earths Magnets and their Applications**, São Paulo (1996), 570
- [17] L.G.SCHULZ : **J.Appl. Phys.**,20 (1949), 1030
- [18] E.C.STONER AND E.P.WOHLFARTH : **Philos.Trans.R.Soc.London**,240 (1948), 599
- [19] C.W. SEARLE; V. DAVIS; R.D. HUTCHENS : **J. Appl. Phys.**,53(3) (1982),2395
- [20] Y. KANEKO; K. TOKUHARA; N. ISHIGAKI : **Vacuum**,47(6/8) (1996), 907
- [21] S.HIROSAWA & Y. TSUBOBAWA : **J.Magn.Magn.Mat.**,84 (1990), 309