

ANISOTROPIA CRISTALOGRÁFICA REFLETIDA NAS PROPRIEDADES DE CERÂMICAS TEXTURADAS DE $BaFe_{12}O_{19}$ OBTIDAS POR FORJAMENTO A QUENTE

Paranhos, R.R.G¹; Eiras, J.A¹; Garcia, D¹

¹ Grupo de Cerâmica Ferroeletricas, Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos

UFSCar Campus São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310, São Carlos - São Paulo – Brasil, CEP 13565-905, fone: e-mail: paranhos@df.ufscar.br

RESUMO

Neste trabalho objetivou-se a textura de cerâmicas magnéticas de $BaFe_{12}O_{19}$, a partir da aplicação do método de forjamento a quente em corpos a verde, cujas partículas foram sintetizadas por reação de estado sólido. As amostras, forjadas a quente em uma prensa uniaxial (Thermal Inc.), a temperatura de 1200°C (determinada por estudo dilatométrico), por 2h, sob a pressão de 6MPa, e em atmosfera de O_2 , apresentaram densidade relativa de ~96%. Os resultados das medidas, a temperatura ambiente, de ciclos de magnetização (M) versus campo magnético (H) e de resistividade elétrica (ρ), para os cortes “paralelo”(//) e “perpendicular”(⊥) ao eixo de pressão, revelaram fator de anisotropia para a magnetização remanente de $M_r(//)/M_r(\perp) \sim 2$ e de resistividade $\rho(//)/\rho(\perp) \sim 4$ ordens de grandeza, respectivamente. A partir desses resultados, inéditos em corpos cerâmicos volumétricos de $BaFe_{12}O_{19}$, conclui-se a viabilidade do protocolo de preparação utilizado na obtenção de cerâmicas (desse sistema) com propriedades anisotrópicas magnéticas e elétricas.

Palavras-chave: $BaFe_{12}O_{19}$; Forjamento a Quente; Texturização; Anisotropia;

INTRODUÇÃO

Amplamente estudada desde a década de 1950, a hexaferrita de bário $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, apresenta-se como um importante material magnético para a indústria de armazenamento de dados. Seus grãos possuem formato de plaquetas hexagonais, com o eixo de fácil magnetização coincidente com a direção c cristalográfica, o que torna interessante os estudos anisotrópicos e a busca da texturização nos corpos cerâmicos⁽¹⁾.

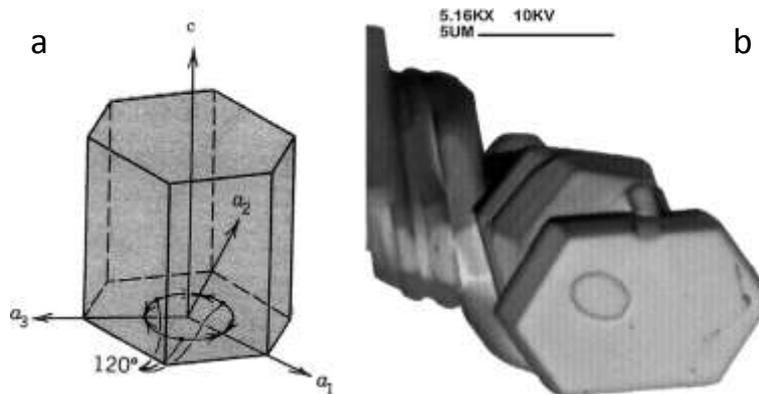


Figura 1.(a) Figura representativa do formato de grão esperado para a hexaferrita de bário do tipo M; (b) micrografia de transmissão do grão ref(1)

Encontra-se na literatura, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizado por diversas rotas, desde a reação de estado sólido⁽²⁾ até rotas químicas como, por exemplo, método pechini. As diferentes rotas de síntese apresentam diferenças significativas para as propriedades magnéticas, em especial, aquelas dependentes de propriedades granulares, como por exemplo, coercitividade⁽³⁾. Devido suas propriedades anisotrópicas, encontra-se relatos sobre os procedimentos experimentais de conformação, e de sinterização, ambos buscando a obtenção de corpos cerâmicos texturizados, ou seja, a concordância entre a orientação cristalográfica, e o eixo de fácil magnetização otimizando assim, tais propriedades. A texturização deste material, foi obtida com sucesso pela aplicação de um campo magnético durante a conformação a frio⁽⁴⁾, e o spark plasma sintering⁽⁵⁾.

Estabelecido, brevemente, o cenário científico deste material, objetiva-se neste estudo a obtenção de corpos cerâmicos texturizados aplicando a rota de sinterização de forjamento a quente, e a rota convencional de sinterização,

permitindo assim, a identificação e comparação das propriedades anisotrópicas cristalográficas, magnéticas e elétricas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de síntese escolhido para este trabalho foi a reação de estado sólido de óxidos precursores. As melhores condições de calcinação foram obtidas submetendo os pós precursores a um tratamento térmico anterior a sua mistura, para o óxido de ferro foi de 350°C/3h para a eliminação do excesso de água acumulado na estocagem. A homogeneização dos pós, foi realizada, em moinho, com rotação axial, utilizando cilindros de zircônia imersos em álcool isopropílico. Após a mistura, realizou-se um estudo de calcinação para a obtenção da fase desejada, no qual fixou-se o tempo de 4 horas, variando, portanto, a temperatura entre 1000°C à 1200°C, com passos de 100°C. Após este estudo aplicou-se a análise dilatométrica nos corpos cerâmicos a verde, esta análise permitiu a determinação das temperaturas que otimizariam os processos de sinterização.

Uma vez obtido ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), aplicou-se o seguinte protocolo de caracterização: difratometria de raio-X para a identificação da fase desejada, tanto no pó calcinado, como no corpo cerâmico; análise densimétrica pelo método baseado no princípio de Arquimedes; ciclo de magnetização versus campo magnético; e a resistividade elétrica a partir da técnica de duas pontas, objetivando a verificação de propriedades anisotrópicas, magnéticas e elétricas a temperaturas ambiente. O procedimento experimental, descrito anteriormente está representado na figura 2.

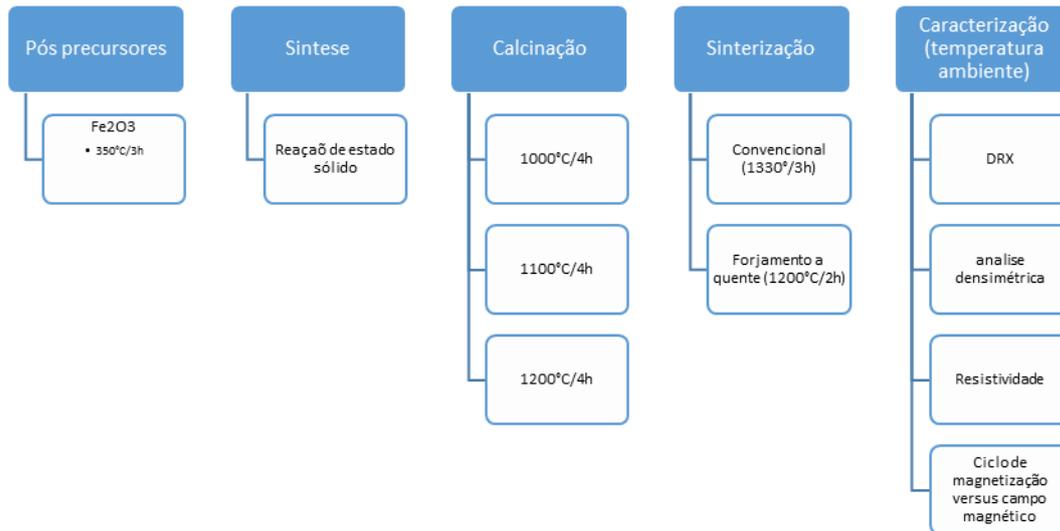


Figura 2: organograma representativo dos materiais e do procedimento experimental realizado

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo de calcinação realizado, está apresentado na figura 3, os resultados indicam a formação da fase desejada a 1000°C / 4h, porém, com a presença de fase, pirocloro identificada como α -Fe₂O₃, material precursor utilizado. A redução desta fase acontece a partir de 1100°C/4h, sendo completamente eliminada no tratamento a 1200°C/4h

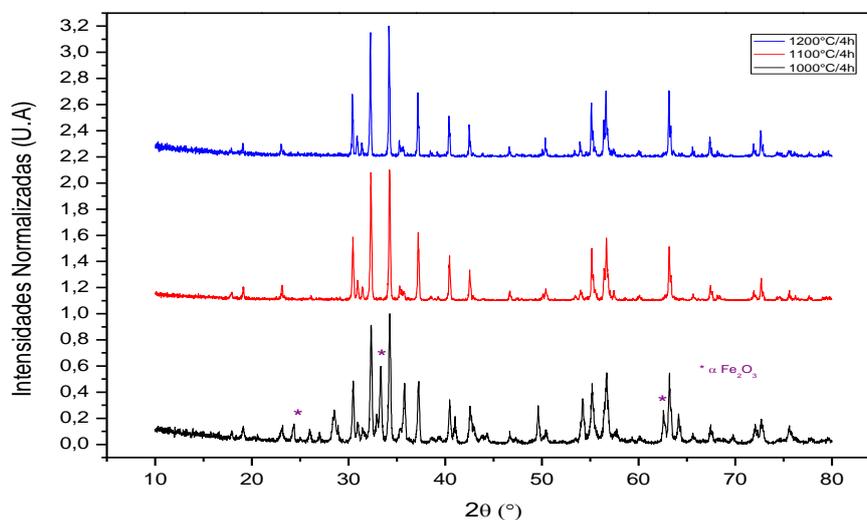


Figura 3 Perfis de difratometria de raio-X para o estudo térmico realizado para a calcinação, e obtenção de fase da hexaferrita de bário

Assim, para a conformação do corpo cerâmico, escolheu-se o pó obtido pela calcinação a 1200°C/2h. Os corpos a verde foram conformados a partir da prensagem a frio, uniaxial e isostática, com o auxílio de ligante PVB. Após a

conformação aplicou-se duas rotas de sinterização, a rota convencional (1330°C/3h) e o forjamento a quente (1200°C/2h/ 6MPa), cujas temperaturas foram determinadas

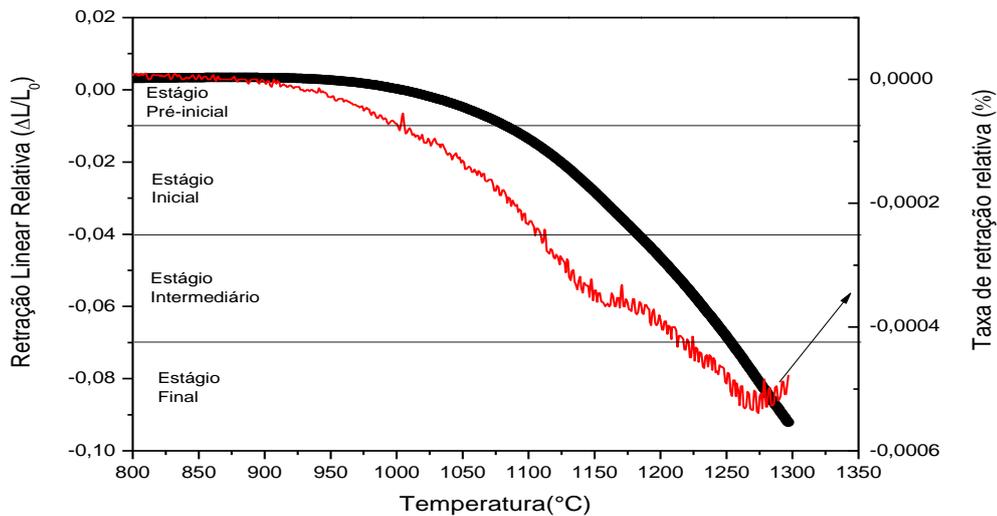


Figura 4. Estudo dilatométrico para o corpo a verde da BaFe₁₂O₁₉. Os estágios de sinterização estão desmonstrado na figura

baseados no ensaio dilatométrico representado na figura 4 abaixo. Para a sinterização convencional escolheu-se uma temperatura no estágio final, já para o forjamento a quente escolheu-se uma temperatura no estágio intermediário. Esta escolhas baseiam-se nas características encontradas em cada estágio de sinterização e buscam a otimização da densificação e das propriedades físicas.

Finalizado o estudo dos processos de sinterização realizou-se cortes específicos nos corpos cerâmicos, com geometria e orientações específicas, tais cortes que estão apresentados na figura 5, deram suporte para toda a discussão dos resultados de texturização apresentados neste trabalho. Com estes cortes buscou-se a utilização de uma região significativa dos corpos cerâmicos, além de facilitar a identificação dos eixos de interesse para o estudo de texturização. Assim, discute-se a texturização nas direções paralela indicado por 1, e perpendicular indicado por 2, em relação ao vetor normal ao plano circular das pastilhas sinterizadas, neste caso o eixo Z, indicado.

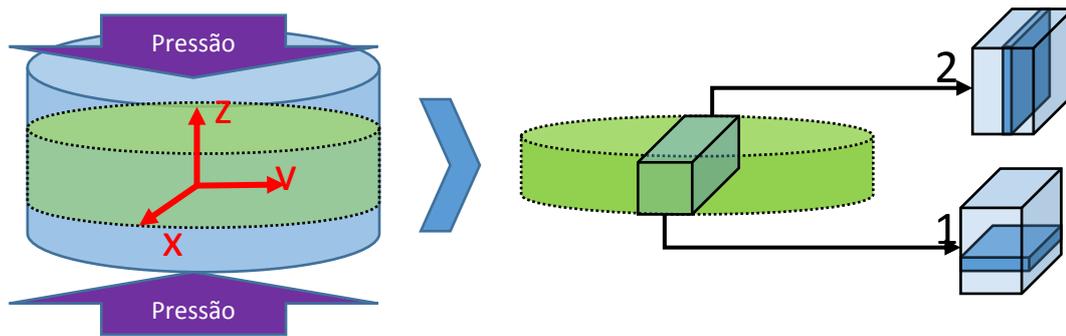


Figura 6 Desenho ilustrativo dos cortes realizados para a análise da anisotropia nas propriedades físicas. Corte 1 o vetor normal da superfície está paralelo ao

A aplicação da técnica de difratometria de raio-X permitiu uma análise prévia da texturização nos corpos cerâmicos. A figura 6, apresenta o perfil para o corpo cerâmico sinterizado convencionalmente (1330°C/3h). A aplicação deste processo não obteve amostras texturizadas, pois não foi possível a observação de diferenças significativas nos perfis de difratometria nos cortes paralelo e perpendicular quando comparados aos perfis apresentados na figura 3. A figura 7, apresenta os perfis obtidos para os corpos cerâmicos forjados a quente (1200°C/2h/ 6MPa), neste caso pode-se observar uma diferença no perfil de difração entre os cortes, paralelo e perpendicular realizados, além de uma diferença significativa quando comparado ao perfil difratométrico do pó calcinado. Esta diferença indica um aumento significativo da intensidade dos picos correspondentes a família de planos {00l} no corte paralelo

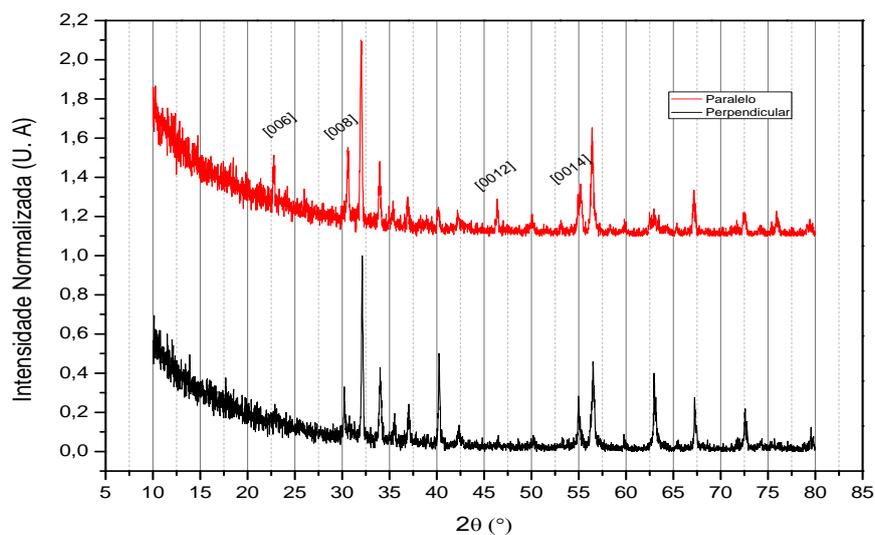


Figura 5 Perfil de difratometria de raio-X da amostra sinterizada convencionalmente no corte paralelo (1 fig.4) e perpendicular (2 fig.4)

ao eixo de pressão aplicado a frio e a quente.

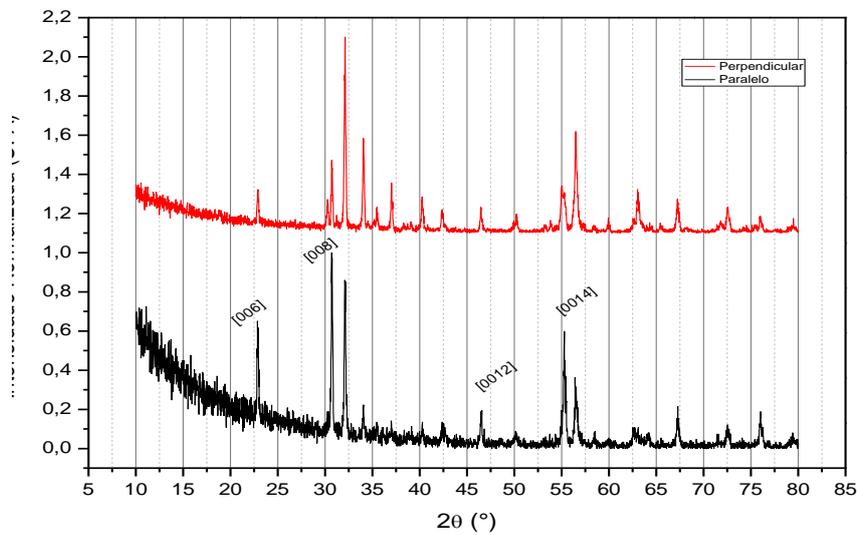


Figura 7 Perfil de difratometria de raio-X da amostra forjada a quente no corte paralelo (1 fig.4) e perpendicular (2 fig.4)

Este mesmo comportamento não foi observado na figura 6, o que nos leva a indicação de que a técnica de sinterização de forjamento a quente produz amostras texturizadas. Além disso, os resultados indicam que há uma coincidência entre o eixo c cristalográfico e o eixo z de conformação da amostra. Encontra-se na

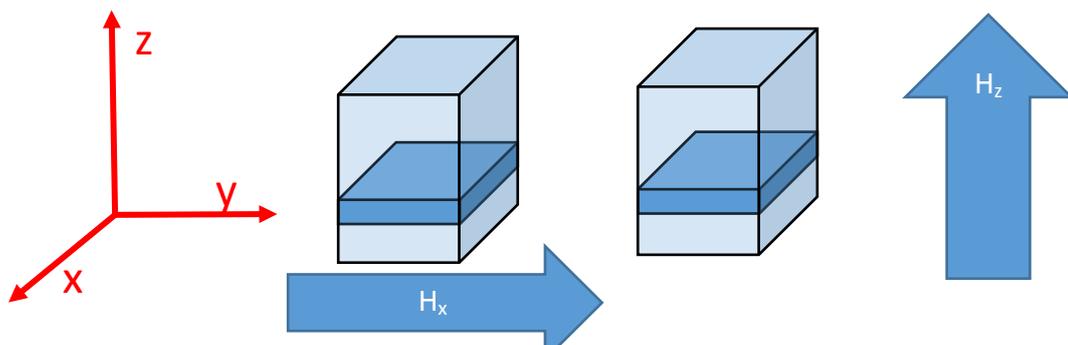


Figura 8 Desenho Ilustrativo para a direção de aplicação do campo magnético para o corte 1 fig.4

literatura diversas outras técnicas de texturização da hexaferrita de bário, tais técnicas são aplicadas ao forjamento a frio e a filmes ^(2,6), porém, tais técnicas apresentam uma relativa perda das propriedades anisotrópicas após os processos de sinterização aplicados. O processo de forjamento apresenta-se contrário a estas observações, pois, as propriedades anisotrópicas se mantiveram após a sinterização.

Para a análise dos ciclos de magnetização em função do campo magnético aplicado, a temperatura ambiente, utilizou-se o corte (1), indicado na figura 4, para ambas rotas de sinterização. O campo magnético foi aplicado em duas direções, a primeira paralela ao eixo y, ou seja, perpendicular ao eixo z, indicado por H_y , a outra direção foi paralela ao eixo z, indicado por H_z , ambos representados na figura 8. Os resultados revelam o comportamento anisotrópico das propriedades magnéticas e estão apresentados na figura 9. Ao se comparar o comportamento do ciclo para a sinterização convencional, observa-se uma similaridade nas curvas obtidas para as duas direções de aplicação de campo magnético, os pontos sólidos em vermelho indicam o campo magnético perpendicular, e os pontos sólidos em preto indicam o campo magnético paralelo a Z. Analisando o comportamento para a amostra forjada a quente observa-se uma diferença significativa no comportamento do ciclo de magnetização com o campo magnético paralelo ao eixo Z, indicados pelos pontos abertos em azul, e para o campo magnético perpendicular a Z, indicados pelos pontos abertos em verde. O fator de anisotropia para o ciclo de magnetização, foi de aproximadamente, $Mr(//)/Mr(\perp) \sim 2$. Os valores para os magnetização remanente, magnetização de saturação e campo coercitivos extraídos do gráfico estão resumidos na tabela 1. Ao se comparar estes resultados, com os reportados na literatura⁽²⁾ pode-se observar que os valores obtidos corroboram no caso da sinterização convencional.

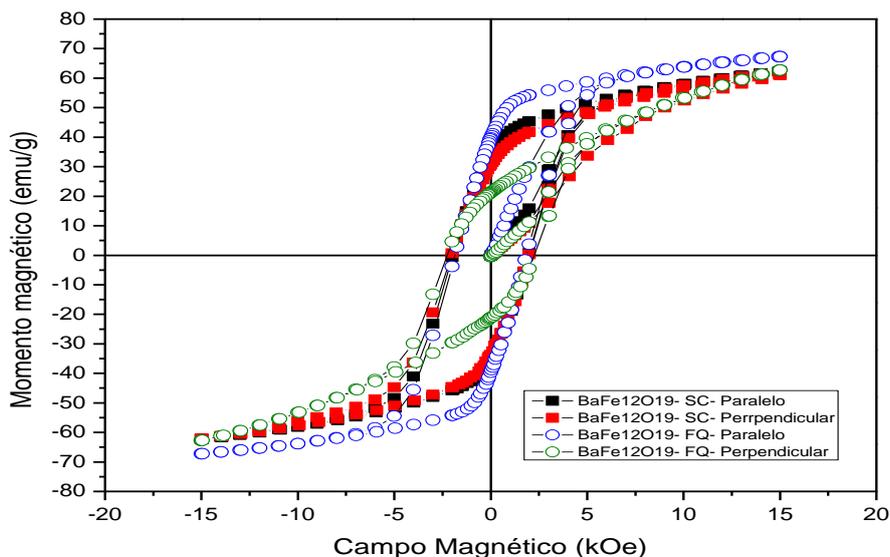


Figura 9. Ciclo de Magnetização pelo campo magnético aplicado. representados ambas as rotas de sinterização e cortes paralelo e perpendicular

Tabela 1. Valores obtidos da curva de ciclo de magnetização em função do campo magnético

BaFe ₁₂ O ₁₉	Convencional		Forjada a quente	
	Paralelo	Perpendicular	paralelo	Perpendicular
Magnetização Remanente (Mr)[emu/g]	32,72	30,88	39,73	21,2
Magnetização de Saturação (Ms)[emu/g]	48,86	48	55,64	35,16
Campo Coercitivo (kOe)	1999,5	2000	1851	2253,5
Fator de Quadratura (Mr/Ms)	0,66	0,64	0,714	0,6

A seguir, discute-se os resultados obtidos para a análise de resistividade a temperatura ambiente, em regime ôhmico. A figura 10 representa os resultados para a sinterização convencional, já a figura 11, para o forjamento a quente. Os resultados indicam anisotropia em ambos tratamentos térmicos, o grau de anisotropia ($\rho(//)/\rho(\perp)$) avaliado para a sinterização convencional é de 3 ordens de grandeza, já para a sinterização assistida por pressão é de 4 ordens de grandeza, uma ordem de grandeza a mais que a observada para a sinterização convencional. Os resultados para a resistividade estão resumidos na tabela2.

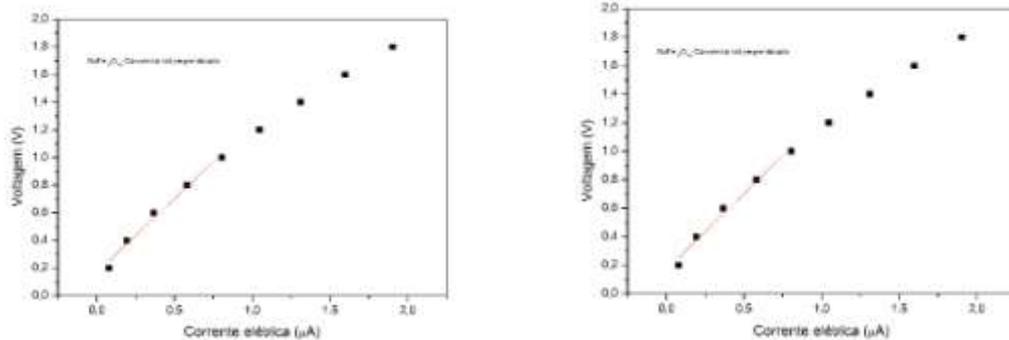


Figura 10. Curva I versus V para a rota convencional de sinterização em ambos os cortes, Linha vermelha, região de comportamento ohmico da amostra

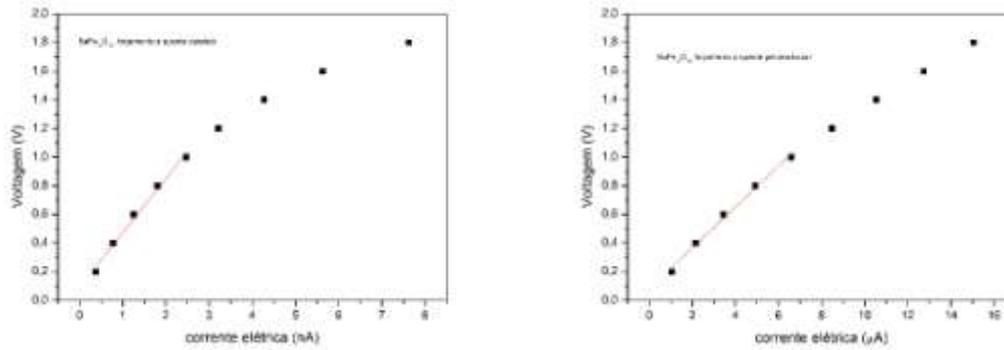


Figura 11. Curva I versus V para o forjamento a quente em ambos os cortes. Linha vermelha, região de comportamento ôhmico da amostra

Tabela 2. Valores experimentais para a resistividade e resistência elétrica a temperatura ambiente pelo método de duas pontas

BaFe ₁₂ O ₁₉	Convencional		Forjada a quente	
Corte	Paralelo	Perpendicular	paralelo	Perpendicular
Resistividade (Ω.cm)	2,86E+08	3,42E+05	2,70E+08	1,10E+04

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos pela técnica de difratometria de raio-X são indicativos da presença de anisotropia cristalográfica em corpos cerâmicos forjados a quente quando comparados aos corpos submetidos a sinterização convencional. Corroboram com estes resultados a medida de ciclos de magnetização em função do campo magnético aplicado a temperatura ambiente, onde pode-se observar um fator de anisotropia ($M_r(//)/M_r(\perp)$) de ~2 vezes para as amostra forjadas a quente. Já para a análise da resistividade temperatura ambiente o fator de anisotropia ($\rho(//)/\rho(\perp)$) é de ~4 ordens de grandeza maior. Tais resultados indicam que a técnica de sinterização assistida por pressão é um método possível para a obtenção de corpos cerâmicos de BaFe₁₂O₁₉ texturizados.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao técnico de laboratório: Francisco José Picon. E aos colaboradores da Universidade de Connecticut Austin McDannald e Dr. Menka Jain pelas realização das medidas magnéticas.

REFERÊNCIAS

1. **Pullar, Robert C.** Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in materials science*. 2012, Vol. 57, pp. 1191-1334.
2. **P. Sharma, R.A. Rocha, S.N. de Medeiros, A. Paesano Jr.** Structural and magnetic studies on barium hexaferrites prepared by mechanical alloying and conventional route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, Vol. 443, pp. 37-42.
3. **Wen-Yu Zhao, Qing-Jie Zhang, Xin-Feng Tang, Hai-Bin Cheng, and Peng-Cheng Zhai.** Nanostructural M-type barium hexaferrite synthesized by spark plasma. *Journal of Applied Physics*. 2006, Vol. 99.
4. **M.S. Rafique, M. Khaleeq-ur-Rahman, Saif-ur-Rehman, Safia Anjum , M. Shahbaz Anwar, K.A.** Effect of external magnetic field on the deposition of BaFe₁₂O₁₉. *Vacuum*. 208, Vol. 82, pp. 1233-1237.
5. **Joonghoe Dho, E.K. Lee, J.Y. Park, N.H. Hur.** Effects of the grain boundary on the coercivity of barium. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005, Vol. 285, pp. 164-168.
6. **Jiangying Yu, ShaolongTang, LinZhai, YangguangShi, YouweiDu.** Synthesis and magnetic properties of single-crystalline BaFe₁₂O₁₉. *Physica B*. 2009, pp. 4253-4256.

CRYSTALLOGRAPHIC ANISOTROPY REFLECTED IN PHYSICAL PROPERTIES ON TEXTURED BaFe₁₂O₁₉ CERAMICS OBTAINED BY HOT FORGING

ABSTRACT

Our objective in this study is obtain the texture in BaFe₁₂O₁₉ magnetic ceramics through the hot forging method in green ceramics, whose particles were synthesized by solid-state reaction. The sample was forged by a uniaxial press (thermal Inc.), the sintering temperature of 1200°C was determined by shrinkage results, applied for 2h, under 6MPa pressure, in O₂ atmosphere, showed a 96% of relative density. The measurement outcomes, at room temperature, for magnetization (M) cycles versus magnetic field (H), and electrical resistivity (ρ), for both proposed cut “parallel”(//) and perpendicular (⊥) relative the pressure axis. Starting with this unpublished result for bulk materials of BaFe₁₂O₁₉, we can conclude that preparation protocol is viable to produce ceramics materials with magnetic and electrical anisotropy. (2)

Keywords: BaFe₁₂O₁₉; Hot forging; Texture; Anisotropy