

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T1938

MECANISMOS DE COERCIVIDADE E FASES
INTERGRANULARES EM ÍMÃS RFeB



VALQUÍRIA VILLAS-BOAS GOMES

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo, para a
obtenção do título de Doutor em Física
do Estado Sólido

*Frank P. Misell
Eberle Feiz Calder*

Orientador: Prof.Dr. FRANK P. MISSELL

TRABALHO FINANCIADO POR
FAPESP, CNPq-RHAÉ, FINEP

SÃO PAULO

1992

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Villas-Boas Gomes, Valquíria

Mecanismos de coercividade e fases intergranulares
em ímãs RFeB. São Paulo, 1992.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ins-
tituto de Física. Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profº Drº Frank Patrick Missell

Unitermos: 1. Ímãs permanentes; 2. Mecanismos de
coercividade; 3. Compostos intermetálicos de terras-
raras-metal de transição.

USP/IF/SBI - 14/92

*À minha família, em especial
aos meus queridos Zilda, Durvalino
e Margarida, pelo seu amor, apoio e
carinho incondicionais, sem os
quais eu não teria chegado até
aqui.*

*A você, Tu, por TUDO. Tudo o
que somos e ainda seremos.*

POUR FAIRE LE PORTRAIT D'UN OISEAU

Peindre d'abord une cage
avec une porte ouverte
peindre ensuite
quelque chose de joli
quelque chose de simple
quelque chose de beau
quelque chose d'utile
pour l'oiseau
placer ensuite la toile contre un arbre
dans un jardin
dans un bois
ou dans une forêt
se cacher derrière l'arbre
sans rien dire
sans bouger...
Parfois l'oiseau arrive vite
mais il peut aussi bien mettre de longues années
avant de se décider
Ne pas se décourager
attendre
attendre s'il le faut pendant des années
la vitesse ou la lenteur de l'arrivée de l'oiseau
n'ayant aucun rapport
avec la réussite du tableau

Quand l'oiseau arrive
s'il arrive
observer le plus profond silence
attendre que l'oiseau entre dans la cage
et quand il est entré
fermer doucement la porte avec le pinceau
puis
effacer un à un tous les barreaux
en ayant soin de ne toucher
aucune des plumes de l'oiseau
Faire en suite le portrait de l'arbre
en choisissant la plus belle des ses branches
pour l'oiseau
peindre aussi le vert feuillage et la fraîcheur du vent
la poussière du soleil
et le bruit des bêtes de l'herbe
dans la chaleur de l'été
et puis attendre que l'oiseau se décide à chanter
Si l'oiseau ne chante pas
c'est mauvais signe
signe que le tableau est mauvais
mais s'il chante c'est bon signe
signe que vous pouvez signer
Alors vous arrachez tout doucement
une des plumes de l'oiseau
et vous écrivez votre nom dans un coin du tableau.

Jacques Prévert

PARA PINTAR O RETRATO DE UM PÁSSARO

Primeiro pintar uma gaiola
com uma porta aberta
pintar em seguida
algo de lindo
algo de simples
algo de belo
algo de útil
para o pássaro
depois pendurar a tela em uma árvore
em um jardim
em um bosque
ou em uma floresta
esconder-se atrás da árvore
sem nada dizer
sem se mexer...
Às vezes o pássaro chega logo
mas pode ser também que leve muitos anos
para se decidir
Não perder a esperança
esperar
esperar se preciso durante anos
a rapidez ou a lentidão da chegada do pássaro
nada tendo a ver
com o sucesso do quadro

Quando o pássaro chegar
se chegar
guardar o mais profundo silêncio
esperar que o pássaro entre na gaiola
e quando já estiver lá dentro
fechar lentamente a porta com o pincel
depois
apagar uma a uma todas as grades
tendo o cuidado de não tocar
em uma única pena do pássaro
Fazer em seguida o desenho da árvore
escolhendo o mais belo de seus galhos
para o pássaro
pintar também a folhagem verde e a frescura do vento
a poeira do sol
e o barulho dos insetos pelo capim
no calor do verão
e depois esperar que o pássaro se decida a cantar
Se o pássaro não cantar
é mau sinal
sinal de que o quadro é ruim
mas se ele cantar é bom sinal
sinal de que você pode assiná-lo
Então você arranca delicadamente
uma das penas do pássaro
e escreve seu nome em um canto do quadro.

Jacques Prévert

*Venha conhecer a vida
Eu digo que ela é gostosa
Tem o sol e tem a lua
Tem o medo e tem a rosa
Eu digo que ela é gostosa
Tem a noite e tem o dia
A poesia e tem a prosa
Eu digo que ela é gostosa
Tem a morte (infelizmente!) e tem o amor
E tem o mote e tem a glosa
Eu digo que ela é gostosa
Eu digo que ela é gostosa
Eu digo que ela é gostosa*

Caetano Veloso em "Circuladô"

Eu não gostaria que esta escapada do pensamento e comportamento científicos fosse chamada de seção de agradecimentos. Muita gente diz que é pura demagogia fazer uma lista enorme com o nome das pessoas, e uma grande gafe esquecer o nome de tantas outras. Todavia, eu quero usar este espaço para deixar registrado, senão todos, pelo menos a maior parte dos nomes dos amigos e grandes "aquisições" que fiz nestes 11 anos de Instituto de Física. Afinal, este é um momento de alívio tão grande que vale muito a pena falar das coisas boas da vida. Assim, vou fazer uma louvação aos vivos.

Ao Frank Patrick Missell, um grande orientador (em todos os sentidos), e um poço de energia, competência e dedicação. Valeram estes seis anos e meio de trabalho em comum. Vai ser difícil encontrar um "boss" melhor que você!

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Magnéticos pela deliciosa convivência. Vai ser impossível esquecer: a Virgínia e seu jeito tão doce; o Sérgio com quem gosto muito de conversar e reclamar

da situação econômica do país; o Augusto e aquela calma que, ai meu Deus, às vezes até me deixa nervosa, sempre me ajudando nas mais variadas dúvidas; o Renato sempre tão prestativo e disposto a me ensinar mil vezes o mesmo comando no computador; o Guina que vai ser sempre um grande "companheiro"; a turminha "jovem" (Rodolfo, Maurício, Taeko, Marília, Suelene e Márcia) muito cheia de energia; o Marco e o Paulo, que com muita paciência ajudam a transformar nossas idéias em realidade; o Hercílio Rechenberg, dono de muita simpatia e um refinado senso de humor, que sempre incentivou o meu lado "chef".

Ao Marcelo, pelo carinho e apoio em muitos apuros. Ele é um bom amigo e conselheiro!

Ao Iran, um amor de pessoa, que com infinita paciência me ajudou a tornar este trabalho esteticamente tão bonito.

Á Claudinha, uma querida amiga e sem dúvida uma grande pessoa, por toda a força e carinho em momentos muito difíceis.

Ao Jaime, meu grande amigo, por ter sempre me incentivado a não ter medo de aprender um pouco mais sobre "the so-called ridiculous of life and, mainly, about the ridiculous of myself". Eu adoro você, Jaiminho!

Á Maria da Penha G. Teixeira, uma pessoa maravilhosa, que me ajudou a descobrir o outro lado da moeda, a dar a volta por cima, a estabelecer limites e a gostar muito de mim mesma. Muito obrigada Penha!

Ao Gerhard Schneider, um cientista dos materiais muito especial, que vindo lá do velho continente cheio de idéias e conhecimento, deu um super valor prá o trabalho em Física da princesa da ilha das bananas. Eu vou me lembrar disto até quando eu tiver 100 anos!

Ao Fernando Landgraf, Daniel Rodrigues e Vicente Isabel dos Santos (a tchurma do IPT) pelo apoio técnico-científico nos assuntos de metalurgia.

A Dominique Givord e Michel Rossignol, dois franceses maravilhosos, que eu amei conhecer e com quem trabalhei durante a minha estada no Laboratoire de Magnétisme Louis Néel. Além deles minha estada não teria sido tão agradável e frutífera sem a convivência com

James Gavigan, Jean Pierre Nozières, Lu Quan, David Taylor, Yvette e Barlet. GROSSES BISES Á VOUS!

A Jean Michel Moreau e Jacques Allemand, pela calorosa acolhida no Laboratoire Structure de la Matière em Annecy, onde foi possível revelar a "verdadeira identidade" de A_2 .

Aos colegas e ex-colegas do IFUSP: Sandra, Pascoal, Tomé, Valdir Okano, Vagner, Pedro Paulo, Ricardo Pintanel, Jorge Futoshi, Márcio Bettega, Paulo Emmel, Stela, Hatsumi, Elso Drigo, Marcelo Guzzo, Norma Reggiani, Wagner Truppell, César Augusto e Medina, pelos mais diferentes motivos: pelos bons papos, pelos sorvetes e cervejas compartilhados em horas de alta ansiedade nas vésperas de listas e provas, pela solidariedade durante a indescritível tortura do exame de qualificação do doutoramento, que nos deu direito a coceiras, queda de cabelo, insônia and so on.

Aos amigos que estão do outro lado do mundo: Con (sempre por perto nos maiores apuros durante muito tempo), Flô (a minha primeira amiga de verdade), Rita Zorzenon (você é muito especial e merece um universo de felicidade), Mauro Sardella (que saudade!), Toninho (que faz aniversário no dia 12 e eu no dia 11, lembra?) e Luisinha (ich wünsche dir das ganze glück auf der welt).

Aos amigos que estão aqui do lado e nos quais eu dei tantos canos por causa desta tese: Naná, Sam, Agnes, Anderson, Hilda, Kiyoe, Seikiti e Alejandra Conte. Não desistam de mim, tá?

A muitas pessoas que sempre estiveram prontas prá ajudar durante estes 11 anos de IFUSP: Hélio Guimarães, Mané, Zeca, as irmãs Edinéia e Edineusa, Josué, João Carlos Terassi, e os Srs. Geraldo Leão Souto e Carlos Silveira Leite (os sempre alertas porteiros do DFMT).

Á toda equipe técnica e administrativa do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica pela simpatia e carinho com que sempre me acolheram.

E se eu te esqueci, me perdoa tá?

VALEU!

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - MECANISMOS DE COERCIVIDADE	13
I.1 - O modelo de Stoner-Wohlfarth (SW)	15
I.2 - Processos de inversão da magnetização em sistemas reais	
I.2.1 - Processos não-uniformes e coletivos	19
I.2.1.A - Fanning	19
I.2.1.B - Curling e Buckling	21
B.1) Rotação coerente	21
B.2) Curling	21
B.3) Buckling	23
I.2.2 - Paradoxo de Brown - Inversão da magnetização via nucleação e movimento de parede de domínio	25
I.2.3 - Processos de inversão da magnetização em ímãs Nucleação e "Pinning"	28
I.2.3.A - Ímãs onde a inversão da magnetização ocorre via NUCLEAÇÃO de paredes de domínio	29
I.2.3.B - Ímãs onde a inversão da magnetização ocorre via o aprisionamento ("PINNING") de paredes de domínio	31
I.2.3.C - Nucleação ou Pinning?	32
I.3 - Análise da coercividade via métodos experimentais	33
I.3.1 - Análise da curva de magnetização inicial	33
I.3.2 - Dependência do campo coercivo com o campo de saturação H_{sat}	36
I.3.3 - Domínios e microestrutura	37
I.3.4 - Dependência do campo coercivo com a temperatura, e com o ângulo formado com o campo aplicado - Dependência da magnetização com o tempo	38
I.3.4.A - O modelo de LIVINGSTON	39
I.3.4.B - O modelo de KRONMULLER e colaboradores	40

I.3.4.C - O modelo de HIROSAWA, SAGAWA e colaboradores	46
I.3.4.D - O modelo de GIVORD e colaboradores	49
I.3.5 - Um método alternativo de avaliar os campos dipolares em ímãs	57
I.3.5.A - Campo auto-desmagnetizante (H_{self})	59
I.3.5.B - Campo desmagnetizante devido aos outros grãos (H_{env})	59
I.3.5.C - Campo desmagnetizante total (H_d)	59
I.3.6 - Dependência angular de H_c em ímãs NdFeB: suporte ao modelo de Givord e colaboradores	60
I.3.6.A - Dependência angular do campo coercivo h_c em monocristais	64
A.1) Rotação coerente (situação em que $h_c = H_A$)	64
A.2) Nucleação de uma parede em um pequeno volume onde o campo de anisotropia é reduzido	64
A.3) Aprisionamento da parede de domínio na fronteira de grão	
A.3.1) sistema onde $h_c \ll H_A$	66
A.3.2) sistema onde h_c é uma fração considerável de H_A	67
I.3.6.B - Dependência angular do campo coercivo H_c em ímãs	69
CAPÍTULO II - OS ÍMÃS $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30)	72
Metalurgia do pó - ímãs sinterizados	72
Composição química e fases dos ímãs RFeB - Importância do diagrama de fases	75
Os ímãs RFeB estudados neste trabalho	77
II.1 - Procedimentos experimentais	78
II.1.1 - Equipamentos utilizados	80

II.1.1.A - O magnetômetro de amostra vibrante	80
II.1.1.B - O magnetômetro de extração e a bobina <u>su</u> percondutora	81
II.1.1.C - O magnetômetro do SNCI-CNRS	83
II.1.2 - Medidas de campo coercivo e de viscosidade mag- nética	85
II.1.2.A - Determinação de T_c	85
II.1.2.B - Determinação de H_c	87
II.1.2.C - Dependência da magnetização com o tempo	88
II.1.2.D - Determinação de χ_{irr}	90
II.1.3 - Medidas de curvas de desmagnetização em diferentes H_{sat} para a determinação de campos dipolares	91
II.1.4 - Medidas de dependência angular do campo coercivo	93
II.2 - Resultados e discussão	94
II.2.1 - Valores de temperatura de Curie T_c	95
II.2.2 - Resultados da dependência do campo coercivo H_c e do coeficiente de viscosidade magnética S_v com a temperatura	96
II.2.2.A - Análise dos resultados de $H_c(T)$ e $S_v(T)$ à luz do modelo de Givord e cola- boradores	102
A.1) Discussão preliminar sobre os valores de α e N_{eff}	106
A.2) Novos valores para α e N_{eff} utilizando um outro método para calcular $\gamma(T)$	108
A.3) Discussão final sobre os valores de α e N_{eff} obtidos via o modelo fenomenológico Givord e colaboradores	112
II.2.2.B - Valores de S_v levando em conta $v \approx \delta^3$	113
II.2.3 - Resultados experimentais e análise do método al- ternativo de avaliar os campo dipolares nos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$	115
II.2.4 - Resultados experimentais e análise da dependên- cia angular de H_c nos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$	118

II.2.5 - Comparação de nossos resultados obtidos para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) com os resultados obtidos por Sagawa, Hirosawa e colaboradores, e por Kronmuller e colaboradores	121
---	-----

CAPÍTULO III - SISTEMAS Nd-Fe E Nd-Fe-B - FASES INTERGRANULARES 124

III.1 - Procedimentos experimentais	127
III.1.1 - Experimentos realizados com as ligas do sistema binário Nd-Fe	128
III.1.2 - Experimentos realizados com a liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ - sistema utilizado para investigações modelo	129
III.1.3 - Medidas magnéticas	130
III.1.4 - Difração de raios X e metalografia óptica	130
III.2 - O estudo das fases no sistema binário Nd-Fe - A descoberta de uma nova fase estável no sistema Nd-Fe - Resultados e discussão	131
III.2.1 - Resultados de M versus T	132
III.2.2 - Caracterização da nova fase A_2 via microscopia óptica	134
III.2.3 - Medidas de magnetização de saturação e campo coercivo	136
III.2.4 - Determinação da estrutura cristalina via difração de raios X	137
Descrição da estrutura do novo composto Nd_5Fe_{17}	141
III.2.5 - Determinação da anisotropia do composto Nd_5Fe_{17} via difração de raios X - Axial ou Planar?	145
III.2.6 - O novo diagrama de fases do sistema Nd-Fe contendo a fase Nd_5Fe_{17}	148
III.3 - O estudo das fases no sistema ternário Nd-Fe-B - Resultados e discussão	150

III.3.1 - Resultados de M versus T	152
III.3.2 - Resultados preliminares de H_c para o sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$	
III.3.3 - Caracterização do sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ via microscopia óptica	156
III.3.4 - Nossa explicação para o efeito benéfico do tratamento térmico a 600°C	160
III.3.5 - Análise do sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ à luz do modelo de Givord e colaboradores - Confirmação de $Nd_2Fe_{14}B$ como a fase ferromagnética após o tratamento térmico a 600°C	161
III.3.5.A - $Nd_2Fe_{14}B$ é a fase ferromagnética presente após o tratamento térmico a 600°C?	162
III.3.5.B - Resultados experimentais de $H_c(T)$ e $S_v(T)$	163
III.3.5.C - Valores de α e N_{eff} para $Nd_{80}Fe_{15}B_5$	165
III.3.6 - Análise do sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ à luz do modelo microestrutural de Kronmuller e colaboradores	167
III.3.6.A - Analisando os valores de α_K e N_{eff} obtidos para $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ com o auxílio do estudo de sua microestrutura	172
III.3.6.B - Cálculos para estimar os campos desmagnetizantes em $Nd_{80}Fe_{15}B_5$	174
CONCLUSÕES	177
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179
LISTA DE PUBLICAÇÕES ORIGINÁRIAS DESTE TRABALHO	189

RESUMO

Estudamos os mecanismos de coercividade em ímãs sinterizados $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr; x = 8, 30$) fabricados pela Sumitomo Special Metals. Co. Medidas de campo coercivo H_c e do coeficiente de viscosidade magnética S_v foram realizadas no intervalo de temperatura de 4,2 K até a temperatura de Curie T_c . A dependência do campo coercivo com a temperatura nestes ímãs foi analisada segundo o modelo fenomenológico de Givord e colaboradores, que considera processos de ativação térmica. A partir deste modelo foi possível avaliar os efeitos dos campos dipolares sobre a coercividade. Estes efeitos também foram avaliados através do estudo de curvas de desmagnetização obtidas em diferentes campos de saturação. A dependência angular do campo coercivo foi determinada e comparada com diversos modelos teóricos.

Caracterizamos estrutural e magneticamente determinadas fases dos sistemas binário Nd-Fe e ternário Nd-Fe-B que são encontradas nas regiões intergranulares dos ímãs permanentes NdFeB. As amostras utilizadas neste estudo foram confeccionadas no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. Observamos uma nova fase no sistema Nd-Fe: o composto intermetálico Nd_5Fe_{17} . Determinamos a estrutura cristalina, a temperatura de Curie T_c , a magnetização de saturação M_s a 4,2 K e a anisotropia deste composto. Investigações modelo sobre as fases intergranulares do ímã NdFeB foram realizadas a partir do estudo de amostras do sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ (composição aproximada do líquido presente entre os grãos da fase magnética principal $Nd_2Fe_{14}B$ nos ímãs NdFeB durante o processo de sinterização). Estas amostras foram tratadas termicamente a 600°C e caracterizadas magnética e metalograficamente. A fase $Nd_2Fe_{14}B$ foi confirmada a fase ferromagnética presente nestas amostras após o tratamento térmico. A dependência do campo coercivo com a temperatura das amostras tratadas foi estudada segundo o modelo de Givord e colaboradores e segundo o modelo de Kronmüller e colaboradores, que dá ênfase à microestrutura da amostra.

ABSTRACT

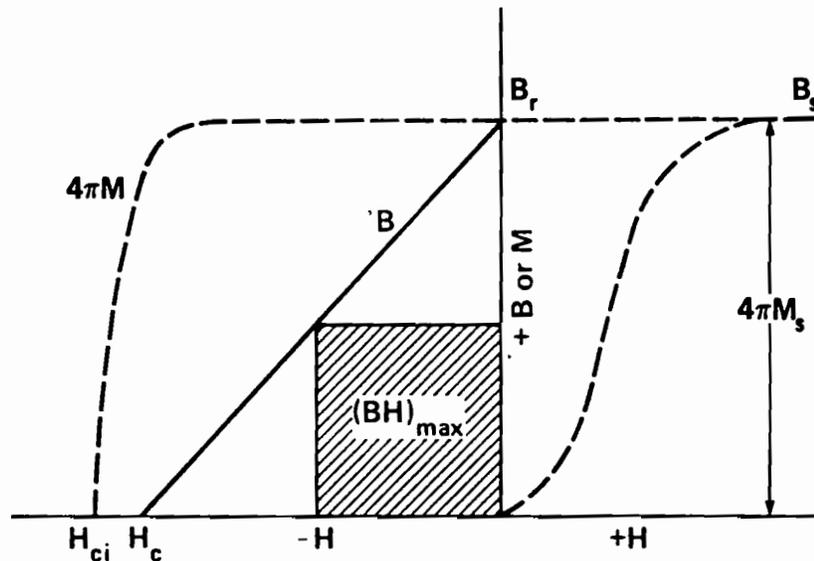
We studied coercivity mechanisms in sintered magnets of composition $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr; x = 8, 30$) produced by the Sumitomo Special Metals Co.. Measurements of the coercive field H_c and the magnetic viscosity coefficient S_v were carried out in the temperature interval from 4,2 K to the Curie temperature T_c . The temperature dependence of the coercive field in these magnets was analyzed using a phenomenological model due to Givord and co-workers which considers thermal activation processes. Using this model it was possible to evaluate the effect of dipolar fields on the coercivity. These effects were also evaluated through the study of demagnetization curves obtained in different saturating fields. The angular dependence of the coercive field was determined and compared with various theoretical models.

We characterized magnetically and structurally certain phases of the binary system Nd-Fe and the ternary system Nd-Fe-B which are encountered in the intergranular regions of NdFeB permanent magnets. The samples used in this study were produced in the Magnetic Materials Laboratory of IFUSP. We observed a new phase in Nd-Fe: the intermetallic compound Nd_5Fe_{17} . We determined the crystal structure, the Curie temperature T_c , the saturation magnetization M_s at 4,2 K, and the anisotropy of this compound. Model investigations on the intergranular phases in NdFeB magnets were carried out on samples of composition $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ (approximate composition of the liquid present between the grains of the principal magnetic phase $Nd_2Fe_{14}B$ in NdFeB magnets during sintering). These samples were heat treated at 600°C and characterized magnetically and metallographically. It was confirmed that $Nd_2Fe_{14}B$ is the ferromagnetic phase present in these samples after the heat treatment. The temperature dependence of the coercive field of the annealed samples was studied using the model of Givord et al. and that of Kronmüller et al., which emphasizes the microstructure of the sample.

INTRODUÇÃO

Um *ímã permanente* é um dispositivo utilizado para criar um campo magnético estável em uma certa região do espaço. As aplicações dos ímãs vão desde motores elétricos, geradores, dispositivos de medida e controle, aparelhos acústicos (altofalantes), até aplicações para medicina. O progresso dos materiais utilizados na confecção dos ímãs permanentes está diretamente e amplamente ligado a um crescente entendimento dos fenômenos físicos responsáveis pelas propriedades dos ímãs permanentes. Uma importante distinção é feita entre as propriedades magnéticas *intrínsecas* e *extrínsecas* dos ímãs permanentes. Propriedades *intrínsecas* são as propriedades da fase magnética principal de um ímã que são independentes da microestrutura da amostra. As propriedades *intrínsecas* são a ordem ferro ou ferrimagnética em altas temperaturas, a magnetização de saturação M_s , a temperatura de Curie T_c e a anisotropia magnética. Por outro lado, propriedades *extrínsecas* são aquelas criticamente dependentes da microestrutura da amostra e da orientação dos grãos, e incluem a indução remanente B_r e o campo coercivo H_c . Vale a pena mencionar que existe uma importante ligação entre as propriedades *intrínsecas* e *extrínsecas*, como por exemplo: a ordem magnética é responsável pela indução remanente, enquanto a anisotropia magnética dá origem à coercividade.

A mais importante figura de mérito para um ímã permanente é o seu *produto energético máximo* $(BH)_{\max}$, definido como o retângulo de maior área inscrito no segundo quadrante da curva de histerese, representada em um gráfico B em função de H . Na figura 1, apresentamos o segundo quadrante de uma curva de histerese associada a um ímã permanente, onde estão representados o $(BH)_{\max}$, e outras propriedades do ímã permanente como M_s , B_r e H_c . O produto energético máximo (em geral chamado simplesmente de produto energético) é inversamente proporcional ao volume do material magnético necessário para produzir um determinado campo magnético em uma certa região do espaço mesmo após a remoção do campo magnetizante (Cullity, 1972; Buschow, 1986). As unidades usuais para $(BH)_{\max}$ são megagauss-oersteds (MGOe) no CGS e kilojoules por metro cúbico (kJ/m^3) no SI.



$$(BH)_{\max} = \frac{(B_s)^2 A^2 P^2}{4}$$

$4\pi M_s$ = INTRINSIC SATURATION INDUCTION

A = ALIGNMENT FACTOR

P = PACKING DENSITY

Figura 1 - Primeiro e segundo quadrantes de uma curva de histerese associada a um ímã permanente.

Podemos estimar $(BH)_{\max}$ para um ímã permanente ideal onde, no segundo quadrante da curva de histerese, a magnetização é constante e igual à magnetização de saturação M_s . Sendo $B = H + 4\pi M$, se $M = M_s = \text{constante}$, então o gráfico B contra H é uma linha reta que intercepta o eixo B em $B_r = 4\pi M_s$. Assim, o produto energético máximo vale $(4\pi M_s)^2/4$. Na verdade, faz-se necessário dizer que o produto energético é uma propriedade extrínseca, ou seja, além de depender da indução de saturação, ele também depende da microestrutura da amostra. Ele depende da densidade de empacotamento dos grãos e do fator de alinhamento dos mesmos. Esta dependência pode ser expressa da seguinte forma:

$$(BH)_{\max} = (B_s)^2 A^2 P^2 / 4 \quad (1)$$

onde: $B_s = 4\pi M_s$ = indução de saturação

A = fator de alinhamento

P = fator de empacotamento

Além do produto energético, uma segunda figura de mérito para um ímã permanente é o seu *campo coercivo* H_c . 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 este material se torna para a utilização como um ímã permanente. O campo coercivo é determinado pela anisotropia magnética¹. Contudo, bem como o produto energético, H_c é uma propriedade extrínseca que depende da microestrutura do material, ou seja, das inúmeras variáveis presentes no processo de fabricação de um ímã permanente. Na figura 1, estão representados o campo coercivo H_c e o campo coercivo intrínseco H_{ci} . Neste trabalho, o campo coercivo intrínseco, campo magnético negativo no qual a magnetização vai a zero, será denominado H_c por uma questão de simplificação da notação.

Desde o descobrimento das propriedades magnéticas dos óxidos naturais de ferro, entre eles a magnetita, possibilitando a utilização dos mesmos como ímãs permanentes, muitos outros materiais foram descobertos e aperfeiçoados. No final do século passado, surgiram os *aços magnéticos*, primeiros ímãs permanentes artificiais a serem desenvolvidos. A coercividade nos aços magnéticos é controlada pelas inclusões e microtensões existentes no material que impedem o movimento das paredes de domínio. No início deste século, as propriedades dos aços magnéticos foram melhoradas através da adição de outros elementos à liga original, com destaque para a adição de tungstênio. Todavia, o melhor ímã obtido a partir dos aços magnéticos foi desenvolvido em 1917 pelos cientistas japoneses, Honda e Takagi, que mostraram que um aço contendo entre 30 e 40 por cento de cobalto, mais tungstênio e cromo, apresentava uma indução remanente de 9 kG, um campo coercivo de 230 Oe e um $(BH)_{max}$ de 1 MGOe. No início dos anos 30, pesquisadores japoneses descobriram propriedades adequadas para um material a ser utilizado como ímã permanente em ligas formadas pelos metais ferromagnéticos, ferro, níquel, e cobalto, e mais pequenas

¹Como veremos no próximo capítulo, o valor de H_c depende do valor do campo de anisotropia H_A . O campo de anisotropia H_A é o campo necessário para se obter a magnetização de saturação de um sistema ferromagnético, quando este é aplicado a 90° do eixo de fácil magnetização.

quantias de alumínio, cobre e titânio. Estas ligas conhecidas como *Alnico*, permitiram a fabricação de ímãs permanentes com produtos energéticos variando entre 4 e 6 MGOe podendo alcançar até 9 MGOe em condições especiais, H_c de até 2 kOe e valores de B_r superiores a 11 kG. A coercividade nos ímãs de Alnico tem origem na anisotropia de forma das partículas monodomínio da fase magnética principal.

Um grande avanço conceitual ocorreu nos anos 40, quando Kittel (1946), Néel (1947), e outros introduziram a idéia da partícula monodomínio (em geral chamado simplesmente de *monodomínio*), um monocristal muito pequeno para o qual é energeticamente desfavorável conter uma parede de domínio. No modelo mais simples idealizado para este tipo de partícula, ela pode inverter sua magnetização através de uma *rotação uniforme ou coerente de spins*. Este problema foi desenvolvido detalhadamente no trabalho clássico de Stoner e Wohlfarth (1948). Eles concluíram que o campo necessário para que o monodomínio inverta sua magnetização, via *rotação homogênea*, é diretamente proporcional à anisotropia efetiva do material e vale $H_c = H_A = 2K/M_s$. Com este trabalho ficou estabelecido que maiores valores de campo de anisotropia H_A eram necessários para atingir-se maiores valores de campo coercivo H_c . Assim, este modelo dominou o subsequente desenvolvimento dos trabalhos realizados com os materiais a serem utilizados na confecção de ímãs permanentes sinterizados. No caso dos ímãs de Alnico concluiu-se que aumentando-se o eixo principal dos monodomínios, que se apresentam na forma aproximada de esferóides prolatos, ocorreria um aumento na anisotropia de forma dos mesmos e um conseqüente aumento do campo coercivo (isso foi possível através da adição de Ti nas ligas). Anisotropias magnéticas maiores podem ser obtidas em materiais que possuem uma estrutura cristalina com simetria *hexagonal* ou *tetragonal*. Já em 1936, foi anunciado que o composto *CoPt* permitia a fabricação de ímãs com campos coercivos da ordem de 5 kOe e $(BH)_{max}$ em torno de 9,5 MGOe. O alto valor do campo coercivo nestes ímãs é devido a sua anisotropia magnetocristalina. Contudo, pelo fato de cobalto e platina terem custos muito altos, a aplicação dos ímãs de *CoPt* ficou limitada a dispositivos militares.

No início dos anos 50, ímãs permanentes à base de *ferrites* foram produzidos pelos pesquisadores da Philips na Holanda, que os denominou *Ferroxdure*. As ferrites são compostos a base de óxidos de

ferro e óxidos de bário, chumbo e/ou estrôncio. A fórmula geral destes compostos é $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$, onde M representa um ou mais dos metais divalentes Ba, Sr e Pb. Estes compostos têm estrutura cristalina hexagonal e forte anisotropia magnética uniaxial. Ímãs de ferrite têm produtos energéticos da ordem de 3 MGOe e indução remanente entre 2 e 4 kG. O campo coercivo deste material varia entre 2 e 4 kOe. Os ímãs de ferrite têm larga aplicação principalmente devido ao seu baixo custo e à sua alta resistividade elétrica, que torna possível seu uso em aplicações de alta frequência. Nos ímãs de ferrite a inversão da magnetização ocorre através de aprisionamento de paredes de domínio (mecanismo de coercividade usualmente conhecido por "pinning"), por exemplo, em defeitos cristalinos ou inclusões. Alguns autores atribuem esta inversão à nucleação de paredes de domínio que dão origem a domínios de magnetização inversa.

Também nos anos 50, uma tentativa foi feita de se produzir ímãs cuja coercividade teria origem na anisotropia de forma das partículas, como no caso dos ímãs de Alnico. Os pesquisadores em magnetismo já reuniam conhecimento suficiente a respeito da teoria das partículas finas, o que lhes permitiria desenvolver um ímã "ideal" baseado no modelo de Stoner e Wohlfarth. Este ímã foi concebido como um conjunto de monodomínios alongados de , por exemplo , ferro ou ferro-cobalto, dispersos em uma matriz conveniente. O trabalho inicial foi realizado na França baseado nas idéias de Louis Néel, contudo o material não alcançou sucesso comercial, principalmente porque as partículas produzidas não eram suficientemente alongadas. Finalmente em 1955, um grupo de pesquisa da General Electric conseguiu produzir ímãs a base de partículas finas, que ficaram conhecidos comercialmente como *Lodex*. Eles também foram chamados de ímãs *ESD* (*elongated single-domain*). Entretanto, o campo coercivo do *Lodex* é substancialmente menor do que o H_c de 10 kOe previsto pelo modelo de Stoner e Wohlfarth. Os valores de H_c não ultrapassam 1 kOe, enquanto os de B_r estão em torno de 7 kG e os de $(BH)_{\max}$ atingem 3 MGOe. A discrepância entre o valor obtido experimentalmente e o valor esperado, baseado no modelo de Stoner e Wohlfarth, levou a um número notável de trabalhos teóricos tentando encontrar novos modelos capazes de descrever a inversão da magnetização de monodomínios. Os modelos originados desse esforço passaram a descrever os modos *heterogêneos* de

inversão da magnetização conhecidos como "*fanning*" (Jacobs e Bean, 1955), "*curling*" e "*buckling*" (Frei *et al.*, 1957).

No início do anos 60, os pesquisadores procuravam um material com alta magnetização e a maior anisotropia uniaxial possível, a fim de transformá-lo em monodomínios e conseguir um ímã permanente de alta performance. Strnat e colaboradores (1967) mostraram que uma série de compostos hexagonais RCo_5 ($R = \text{terras-raras}$), cuja estrutura cristalina é do tipo CaCu_5 (grupo espacial $P6/mmm$) reunia essas condições. Inicialmente pensava-se que a anisotropia magnetocristalina extremamente grande destes compostos era devido à subrede de cobalto. Dessa forma, os esforços para preparar ímãs permanentes com altos campos coercivos e altos produtos energéticos foram concentrados em compostos como YCo_5 , onde Y é um elemento não-magnético da família das terras-raras. Entretanto, não tardou a ficar claro que melhorias consideráveis poderiam ser obtidas ao se considerar a anisotropia da subrede das terras-raras, utilizando-se determinados elementos da família das terras-raras como, por exemplo, samário. Quando $R = \text{Sm}$, não ocorre perda alguma na magnetização de saturação como resultado do acoplamento antiferromagnético entre os spins das terras-raras e do cobalto. Assim em 1970, o ímã de SmCo_5 , primeiro dos *ímãs de terras-raras*, tornou-se comercialmente disponível. Este material tem produto energético em torno de 20 MGOe, H_c maior que 25 kOe e B_r maior que 9 kG. Buschow e colaboradores (1974) mostraram em estudos detalhados que o excepcional comportamento dos ímãs de SmCo_5 é devido à anisotropia dos íons de Sm^{3+} , que surge da ação combinada do campo cristalino e do campo de troca. O campo de anisotropia H_A de SmCo_5 é maior do que o de qualquer material conhecido: em torno de 400 kOe. Contudo, o valores de campo coercivo dos ímãs de SmCo_5 não ultrapassam 10% do valor de H_A .

A segunda geração de ímãs de terras-raras surgiu baseada no composto romboédrico R_2Co_{17} , cuja estrutura cristalina é do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (grupo espacial $R\bar{3}m$). A fase R_2Co_{17} tem B_s grande, o que sugere maiores valores para o produto energético. Todavia, a anisotropia da subrede do cobalto nos compostos R_2Co_{17} não é axial, com excessão do composto $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (McCaig, 1977; Buschow, 1986). A estrutura cristalina dos compostos R_2Co_{17} pode ser obtida a partir da estrutura dos compostos RCo_5 através da substituição de um terço dos

átomos de terras-raras pelo equivalente em pares de átomos de cobalto (pares em forma de halteres) conhecidos como "dumbell". Os átomos "dumbell" de Co são considerados como os responsáveis pela anisotropia não axial da subrede de Co nos compostos R_2Co_{17} . Apesar da anisotropia uniaxial de Sm_2Co_{17} , o valor de H_A para esse composto não ultrapassa 70 kOe. Este valor é pequeno se comparado ao valor de H_A para $SmCo_5$, mas é grande o bastante para que este composto continue a ser usado como ímã permanente. Com base nesses conhecimentos, pesquisadores japoneses (Senno e Tawara 1973, 1974) conseguiram desenvolver ímãs combinando aspectos favoráveis dos compostos Sm_2Co_{17} e $SmCo_5$. Estes ímãs foram obtidos através de um controle cuidadoso da cinética da reação de precipitação em um material de composição aproximada a $SmCo_{7,7}$, no qual uma certa quantidade de cobalto foi substituída por ferro e pequenas quantias de cobre e zircônio. Estes ímãs tornaram-se comercializáveis no início dos anos 80. Altos campos coercivos foram obtidos a partir da aplicação de um tratamento de precipitação que resultou na formação de partículas bipiramidais da fase 2:17 (ricas em ferro e cobalto) juntamente a lamelas da fase 1:5. Segundo Hadjipanayis e colaboradores (1982), a coercividade desse material é controlada por "pinning" efetuado pelas lamelas de 1:5. Já segundo Tenaud (1988), a coercividade é controlada por um mecanismo intermediário entre nucleação e aprisionamento de paredes de domínio. Os valores de campo coercivo desses ímãs ficam em torno de 10 a 20 % do valor de H_A . O valor de H_A é da ordem de 40 kOe no caso dos ímãs em que pelo menos 40% de Co foi substituído por Fe. O produto energético máximo tem valores variando entre 20 e 30 MGOe. Mishra e colaboradores (1981) desenvolveram o melhor desses ímãs, cujo valor de $(BH)_{max}$ alcançou 33 MGOe, B_r de 12 kG e $H_c \approx 13$ kOe. Outros métodos de obtenção desses ímãs foram desenvolvidos por Ray e colaboradores (1987) que obtiveram ímãs com campos coercivos entre 10 e 20 kOe (Kumar 1987).

A produção de ímãs de $SmCo_5$ e Sm_2Co_{17} deu suporte a algumas inovações na indústria eletrônica, como por exemplo, o "walkman". No entanto, para uma aplicação em maior escala, como por exemplo na indústria automotiva, continuava necessário o desenvolvimento de um material alternativo, já que Sm é um elemento pouco abundante da família das terras-raras e Co é um metal de transição considerado

estratégico, de alto custo e disponibilidade baixa e incerta. Assim, inúmeras pesquisas se desenvolveram na tentativa de utilizar compostos a base de ferro no lugar dos compostos a base de cobalto, bem como procurar utilizar terras-raras mais abundantes. Contudo, os compostos obtidos a base de ferro não se mostraram promissores para serem utilizados como ímãs permanentes. Segundo Sagawa e colaboradores (1984a) e Buschow (1986), a combinação destes metais de transição com as terras-raras dão origem a poucos compostos intermetálicos estáveis, que apresentam anisotropia planar e baixa temperatura de Curie T_c .

Em 1983, grupos no Japão e nos Estados Unidos anunciaram a descoberta de um novo material, a ser utilizado na confecção de ímãs permanentes, baseado nos elementos *neodímio*, *ferro* e *boro*. Sagawa e colaboradores (1984a) prepararam este material através das técnicas tradicionais de *metalurgia do pó*, onde o material é submetido ao processo de *sinterização*, enquanto Croat e colaboradores (1984) utilizaram a técnica de solidificação rápida conhecida por "*melt spinning*". A fase magnética principal deste material é o composto intermetálico tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ (grupo espacial $P4_2/mnm$) também conhecido como fase ϕ . Na figura 2 apresentamos a célula tetragonal do composto $Nd_2Fe_{14}B$.

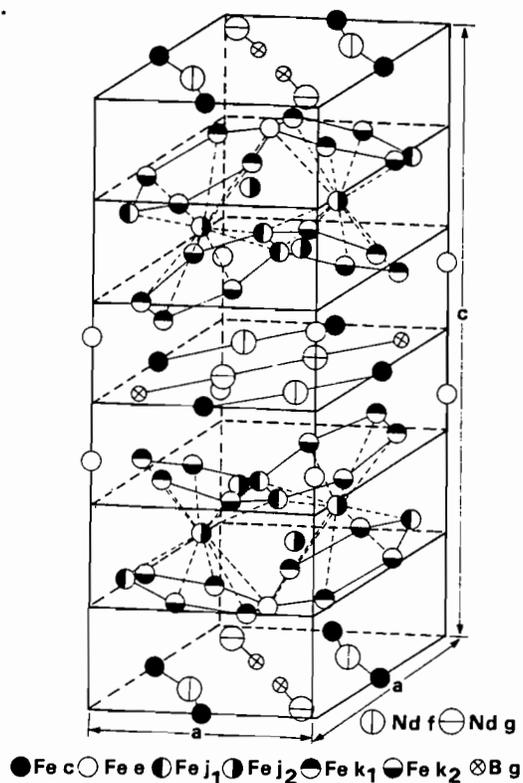


Figura 2 - Célula tetragonal do composto $Nd_2Fe_{14}B$

Este composto possui forte anisotropia magnetocristalina uniaxial, sendo que o valor de seu campo de anisotropia é cerca de 73 kOe à temperatura ambiente. Os ímãs permanentes obtidos do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ apresentam propriedades magnéticas excepcionais. Através de medidas em monocristais do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, obteve-se o valor para a indução de saturação $B_s = 16,1 \text{ kG}$, que permitiu uma previsão de se alcançar valores para o produto energético máximo em torno de 64 MGOe. Os valores obtidos em laboratório para $(BH)_{\text{max}}$ para um ímã $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ estão em torno de 50 MGOe, e para ímãs que estão sendo comercializados os valores alcançam até 40 MGOe. Na figura 3 estão representadas as melhorias ocorridas nos últimos noventa anos nas duas figuras de mérito mais importantes, $(BH)_{\text{max}}$ e H_c , dos materiais utilizados para ímãs permanentes.

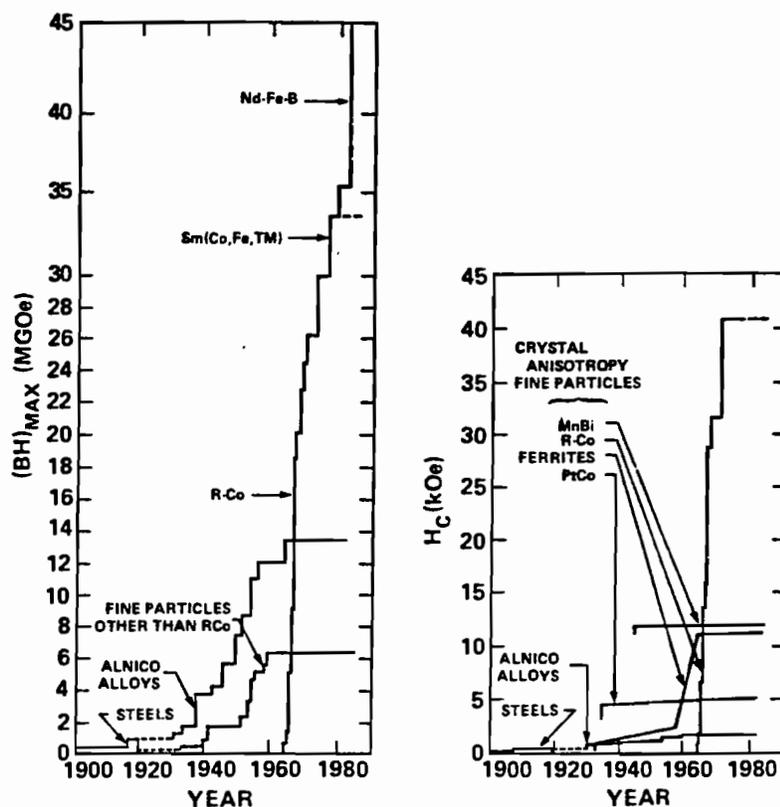


Figura 3 - Evolução do produto energético e da coercividade de ímãs permanentes nos últimos noventa anos.

Um grande número de pesquisadores têm estudado as propriedades físicas do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, bem como o processo de

fabricação de ímãs permanentes NdFeB, a fim de maximizar as qualidades dos mesmos. Isto porque, apesar da viabilidade comercial deste material, suas propriedades possuem alta dependência com a temperatura. A temperatura de Curie da fase ϕ é da ordem de 310°C, valor baixo se comparado com a T_c dos ímãs de SmCo₅ que é maior que 700°C. A dependência com a temperatura das propriedades da fase Nd₂Fe₁₄B, se apresenta de forma marcante no comportamento do campo coercivo. Além disso, é sabido que os campos coercivos experimentais de ímãs permanentes são, em geral, consideravelmente menores do que os valores teoricamente esperados. Estes dois fatores tornam o comportamento do campo coercivo dos ímãs NdFeB um interessante objeto de estudo.

Em 1984, o Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) deu início, no Brasil, à pesquisa na área de ímãs de terras-raras-metal de transição. Um "melt-spinner", equipamento apropriado para a produção de materiais por resfriamento rápido, foi utilizado para controlar o tamanho de grão em ligas de PrFeB e assim controlar a coercividade intrínseca. No início de 1985, o IFUSP, em conjunto com a Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), iniciou um programa de pesquisa visando o domínio da tecnologia de produção dos ímãs de terras-raras a partir de metalurgia do pó. Durante este período estabeleceu-se uma frutífera colaboração com o Prof. Alden E. Ray da University of Dayton (Ohio - Estados Unidos), especialista em ímãs de SmCo₅ e Sm₂Co₁₇. Em meados de 1986, este programa recebeu um apoio financeiro da FINEP (PADCT) que permitiu o desenvolvimento da tecnologia de produção de ímãs baseados nas fases Nd₂Fe₁₄B e SmCo₅ com propriedades de qualidade comercial.

Em paralelo, os fenômenos físicos básicos envolvidos no desenvolvimento de um ímã permanente foram estudados. Trabalhos foram desenvolvidos a fim de se obter informações a respeito dos mecanismos que governam a coercividade em ímãs sinterizados e "melt-spun" NdFeB e NdDyFeB. Medidas de campo coercivo H_c e do coeficiente de viscosidade magnética S_v foram comparadas com modelos teóricos. Também foram estudados os efeitos da substituição química (Co no lugar de Fe; Dy e La no lugar de Nd) sobre as propriedades magnéticas e microestruturais da fase Nd₂Fe₁₄B. Em meados de 1988, novos assuntos de interesse, como

o papel das fases intergranulares nas propriedades dos ímãs, as propriedades magnéticas de ímãs RFeB com diferentes composições, e outros, começaram a ser estudados. Foram iniciados trabalhos em conjunto com vários grupos importantes da área através de intercâmbios científicos. Recebemos as visitas dos seguintes pesquisadores: Prof. Alden E. Ray e Dr. Herbert F. Mildrum (University of Dayton - Ohio - Estados Unidos), Dr. Gerhard Schneider (Max Planck Institut - Stuttgart - Alemanha) e Dr. Dominique Givord (Laboratoire Louis Néel - CNRS - Grenoble - França). Além da interação com os grupos de proveniência desses pesquisadores, também iniciamos uma frutífera colaboração com os pesquisadores da Sumitomo Special Metals Co. (Osaka - Japão), através do Dr. Satoshi Hirosawa. Os assuntos tratados neste trabalho surgiram em parte dos intercâmbios ocorridos.

Este trabalho se propõe a estudar os mecanismos de coercividade em ímãs sinterizados $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) fabricados pela Sumitomo Special Metals Co.. Medidas de campo coercivo H_c e de viscosidade magnética S foram realizadas no intervalo de temperatura de 4,2 K até a temperatura de Curie T_c . A dependência do campo coercivo com a temperatura nestes ímãs foi analisada segundo o modelo fenomenológico de Givord e colaboradores (1987a,b; 1988a,b,c), que considera processos de ativação térmica. A partir deste modelo foi possível avaliar os efeitos dos campos dipolares sobre a coercividade. Estes efeitos também foram avaliados através de medidas de curvas de desmagnetização obtidas em diferentes campos de saturação. A dependência angular do campo coercivo foi determinada e comparada com diversos modelos teóricos.

Um outro objeto de estudo desenvolvido neste trabalho foi a caracterização estrutural e magnética de determinadas fases dos sistemas binário Nd-Fe e ternário Nd-Fe-B que são encontradas nas regiões intergranulares dos ímãs permanentes NdFeB. As amostras utilizadas neste estudo foram confeccionadas no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. Observamos uma nova fase no sistema Nd-Fe: o composto intermetálico Nd_5Fe_{17} . Determinamos a estrutura cristalina, a temperatura de Curie T_c , a magnetização de saturação M_s a 4,2 K e a anisotropia deste composto. Amostras do sistema modelo $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ (composição aproximada do líquido presente entre os grãos da fase magnética principal $Nd_2Fe_{14}B$ nos ímãs NdFeB durante o processo

de sinterização) foram tratadas termicamente a 600°C e caracterizadas magnética e metalograficamente. A dependência do campo coercivo com a temperatura das amostras tratadas foi estudada segundo o modelo fenomenológico de Givord e colaboradores e de Kronmüller e colaboradores, que dá ênfase à microestrutura da amostra.

Este trabalho se encontra dividido basicamente em cinco partes a saber: (i) uma revisão dos modelos de coercividade; (ii) um capítulo sobre os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr e x = 8, 30) ; (iii) um capítulo sobre as fases intergranulares presentes nestes ímãs, onde estudamos algumas fases de interesse dos sistemas binário Nd-Fe e ternário Nd-Fe-B; (iv) as conclusões, com sugestões para trabalhos futuros; e (v) a bibliografia.

CAPÍTULO I - MECANISMOS DE COERCIVIDADE

Em um ímã permanente, o máximo valor que o campo coercivo H_c pode alcançar é numericamente igual ao valor do campo de anisotropia H_A . Contudo, os campos coercivos experimentais são sempre muito menores do que os valores teoricamente esperados. Isto indica que a inversão da magnetização ocorre através da ação de campos que são uma pequena fração de H_A . Kronmüller e colaboradores (1988a) compararam os valores teóricos e experimentais de H_c para algumas categorias de ímãs. Eles mostraram que no caso dos ímãs de Alnico, ferrite e SmCo_5 o valor experimental de H_c não ultrapassa 20% do valor máximo teoricamente esperado, enquanto que no caso dos ímãs de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ contendo Cu, Fe, Zr e dos ímãs de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ estes valores se aproximam de 40% deste valor. Na figura I.1 apresentamos esta comparação entre os valores teoricamente esperados e os valores experimentais de H_c para ímãs comerciais e de laboratório.

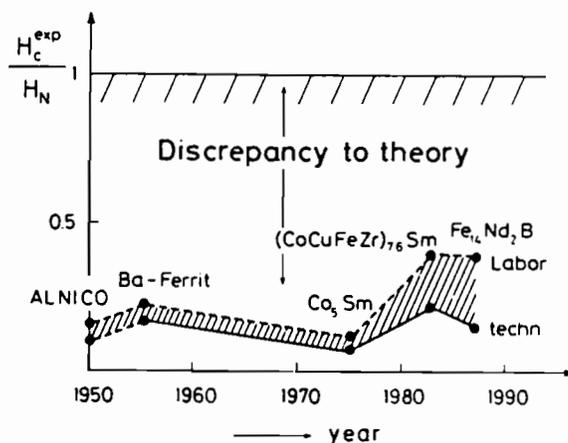


Figura I.1 - Comparação entre os valores teoricamente esperados e os valores experimentais de H_c para ímãs comerciais e de laboratório (Kronmüller *et al.*, 1988a).

Ao longo da história do desenvolvimento dos ímãs permanentes, constatou-se que somente altos valores de campo de anisotropia não eram suficientes para se desenvolver uma alta coercividade. Na verdade observou-se que a existência de determinadas microestruturas, obtidas a partir de processos de fabricação

adequados, também é responsável pelo desenvolvimento de uma coercividade apreciável. Baseando-se em experimentos com ímãs RCo_5 , Becker (1968a,b) mostrou que a inversão da magnetização ocorre através da nucleação de domínios de magnetização inversa. As paredes de domínio e os correspondentes domínios de magnetização inversa têm sua origem nas regiões do material que apresentam defeitos e imperfeições (DeBlois, 1958; DeBlois e Bean, 1959). Nestas regiões, os valores locais do campo de troca e do campo de anisotropia variam o suficiente em relação aos valores no restante do material, de modo que a inversão da magnetização naquela região seja possível. Assim, a diminuição de defeitos e imperfeições no material permitem aumentar a coercividade do mesmo. DeBlois (1961) observou que a coercividade de fios finíssimos de ferro pode ser aumentada em muitas centenas de oersteds através de eletropolimento. Por sua vez, Becker (1969a,b) também observou que a coercividade de partículas de YCo_5 aumenta em muitos milhares de oersteds através de polimento químico. Outra observação importante feita por Becker (1968c) foi que a coercividade das partículas aumenta, não somente com a melhoria da qualidade de sua superfície, mas também com o aumento da magnitude do campo de saturação H_{sat}^1 . Segundo ele, o surgimento de núcleos de domínios de magnetização inversa é influenciado pelo campo de saturação H_{sat} . Através dos experimentos de Becker, foram sugeridos os mecanismos de nucleação de paredes de domínio e de "pinning" (aprisionamento de paredes de domínio) amplamente utilizados para explicar o comportamento do campo coercivo em ímãs de terras-raras-metal de transição. De posse destas informações, tornou-se cada vez mais desejável compreender qual destes mecanismos determinam o campo coercivo dos ímãs de terras-raras-metal de transição.

De nosso particular interesse, os ímãs RFeB se apresentam como um sistema muito interessante para o estudo da coercividade. No caso em que $\text{R} = \text{Nd}$, o campo de anisotropia da fase magnética principal $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é 73 kOe à temperatura ambiente (Grössinger *et al.*, 1986), valor alto que prenuncia altos valores de H_c . A temperatura de Curie

¹O campo de saturação H_{sat} é o campo aplicado, do primeiro quadrante da curva de histerese, a fim de que a magnetização do material atinja a saturação.

da fase ϕ é 310°C (para $R = Nd$), valor baixo que torna as propriedades magnéticas dos ímãs RFeB bastante dependentes da temperatura. O desafio de produzir um ímã de alta performance baseado nesta fase e maximizar suas propriedades magnéticas, levou à utilização de vários processos na confecção destes ímãs, tais como: sinterização, "bonding" (aglomeração de pó com resina), "melt-spinning" (solidificação rápida), extrusão à quente, e outros não viáveis comercialmente. Estes diferentes processos produziram diferentes microestruturas, nas quais os mecanismos que controlam a coercividade são completamente distintos.

Em paralelo, várias maneiras diferentes de estudar estes mecanismos foram sendo desenvolvidas e testadas, tais como: análise da curva de magnetização virgem; análise da estrutura de domínio; análise da microestrutura do ímã; dependência do campo coercivo H_c com relação ao campo de saturação e à temperatura; dependência da magnetização com o tempo; dependência angular do campo coercivo; e análise da direção de alinhamento dos grãos magnéticos do ímã.

A seguir vamos discutir as contribuições, modelos e métodos mais importantes, surgidos em paralelo ao desenvolvimento técnico dos ímãs, que tentam entender e explicar os mecanismos de coercividade. Daremos maior ênfase aos mecanismos relacionados ao comportamento da coercividade nos ímãs sinterizados de terras-raras-metal de transição, com especial atenção aos ímãs RFeB.

1.1 - O MODELO DE STONER-WOHLFARTH (SW)

Uma das primeiras contribuições importantes para o entendimento da coercividade foi feita no trabalho clássico de Stoner e Wohlfarth (1948). Estes autores consideraram que para monodomínios uniaxiais a inversão da magnetização ocorre uniformemente, ou seja, os spins de todos os átomos em um monodomínio permanecem paralelos entre si durante a rotação. Este modo de inversão é conhecido como rotação coerente, rotação homogênea, rotação em uníssono ou modo de Stoner-Wohlfarth. Ele é também classificado como um processo uniforme e coletivo (i. e., todos os momentos do sistema participam do processo).

O problema tratado por Stoner e Wohlfarth consistiu em determinar a direção ou direções de equilíbrio da magnetização de monodomínios em função da intensidade do campo aplicado e da direção entre o campo aplicado e o eixo de fácil magnetização do monodomínio. Os cálculos de Stoner e Wohlfarth têm um importante papel na teoria dos ímãs permanentes apesar de a maior parte dos ímãs não serem formados por monodomínios.

Consideremos um sistema uniaxial como ilustrado na figura I.2. Se o eixo de fácil magnetização coincide com o eixo c , a energia de anisotropia é dada por

$$E_A = K_u \sin^2 \theta, \quad (I.1)$$

onde θ é o ângulo entre M_s e c , e K_u é a constante de anisotropia uniaxial. Vamos utilizar a equação (I.1) em sua forma mais geral sendo que K_u pode representar tanto uma anisotropia de forma, magnetocristalina e/ou magnetoelástica (desprezível no caso de um ímã permanente).

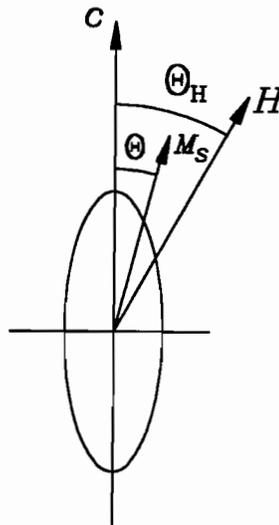


Figura I.2 - Sistema uniaxial submetido a um campo aplicado H , que faz um ângulo θ_H com o eixo de fácil magnetização.

A energia potencial da magnetização desse sistema, que está submetido a um campo aplicado H , que faz um ângulo θ_H com o eixo de fácil magnetização como representado na figura I.2, é dada por:

$$E_p = - HM_s \cos(\theta_H - \theta) \quad (I.2)$$

e a energia total desse sistema é

$$E = E_A + E_p = K_u \sin^2\theta - HM_s \cos(\theta_H - \theta). \quad (I.3)$$

As direções de equilíbrio da magnetização são dadas por:

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 2K_u \sin\theta \cos\theta - HM_s \sin(\theta_H - \theta) = 0, \quad (I.4)$$

e os pontos de máximo e mínimo são determinados a partir do estudo do sinal da segunda derivada:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = 2K_u \cos 2\theta + HM_s \cos(\theta_H - \theta). \quad (I.5)$$

Se o campo magnético aplicado é antiparalelo ao eixo c , ($\theta_H = \pi$), o mínimo de energia, correspondente a um acoplamento paralelo dos momentos magnéticos com o campo aplicado, ocorre para $\theta = \pi$ e a energia correspondente a este estado vale:

$$E(\pi) = - HM_s. \quad (I.6)$$

Um segundo mínimo de energia ocorre, correspondendo a um acoplamento antiparalelo entre os momentos magnéticos e o campo aplicado, ($\theta = 0$), sendo o valor da energia correspondente a este estado

$$E(0) = HM_s. \quad (I.7)$$

O ponto de máximo desta situação ocorre para

$$\theta = \arccos(HM_s / 2K_u). \quad (I.8)$$

A equação (I.8) tem solução quando o campo aplicado obedece a condição $H < 2K_u / M_s$. Na figura 1.3 representamos a dependência da

energia com o ângulo θ para o caso em que $\theta_H = \pi$.

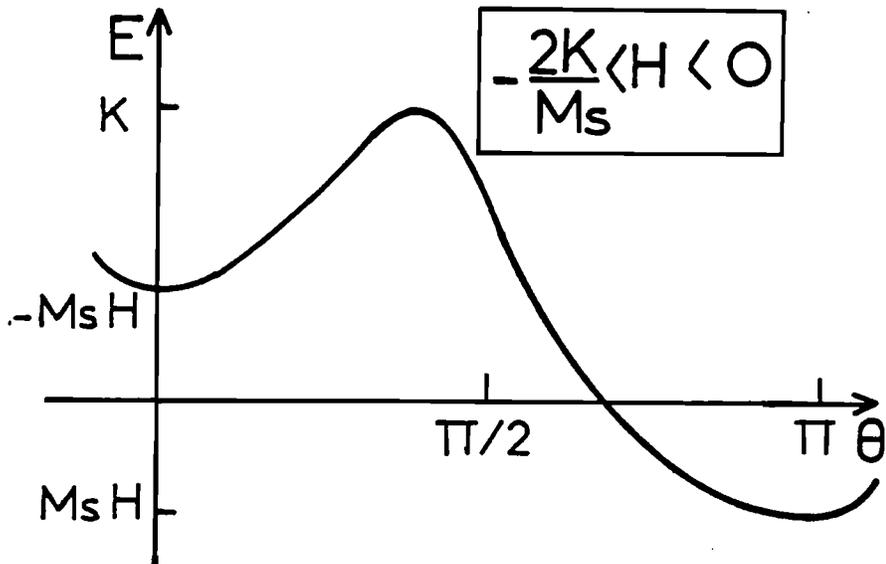


Figura I.3 - Dependência da energia com o ângulo θ mostrando a barreira de energia entre os dois mínimos.

A barreira de energia, que deve ser vencida a fim de que ocorra a inversão da magnetização é a diferença entre os valores de máximo ($\theta = \arccos(HM_s/2K_u)$) e mínimo ($\theta = 0$) da energia E , e vale

$$\Delta E = K_u [1 - (HM_s/2K_u)]^2. \quad (I.9)$$

Desta expressão podemos concluir que a barreira de energia vai a zero quando o campo aplicado atinge o valor

$$H = 2K_u/M_s \quad (I.10)$$

que é o campo de anisotropia H_A . Este campo também pode ser denominado *campo de nucleação* H_n , ou seja, o campo onde ocorre o primeiro desvio da magnetização em relação ao seu valor de saturação. Então se aplicarmos um campo com o valor de H_A e a magnetização estiver inicialmente antiparalela ao campo aplicado, os momentos se inverterão instantaneamente na direção do campo, de onde concluímos que o campo coercivo H_c é igual ao campo de anisotropia H_A . Veremos mais adiante

que não só o campo aplicado pode ser o responsável pela inversão da magnetização, mas também a ativação térmica faz com que a inversão ocorra antes de $H = H_A$, uma vez que $\Delta E \cong 25 kT$.

Este estudo realizado por Stoner e Wohlfarth revelou a íntima ligação entre coercividade e anisotropia. Contudo, nos sistemas reais a coercividade é sempre menor do que H_A e depende da microestrutura do material. Todavia, é preciso enfatizar que, em qualquer sistema o campo de anisotropia é o limite máximo para a coercividade, e a anisotropia magnética é o pré-requisito essencial para que a coercividade ocorra. Veremos a seguir que na verdade a inversão da magnetização nos sistemas reais não ocorre via rotação coerente, mas sim via processos não-uniformes devido aos quais o campo coercivo é sempre bem inferior ao campo de anisotropia.

I.2 - PROCESSOS DE INVERSÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM SISTEMAS REAIS

I.2.1 - Processos não-uniformes e coletivos

Para explicar o fato que o campo coercivo medido em materiais magneticamente duros é substancialmente menor do que o campo de anisotropia, processos de magnetização não-uniformes e coletivos foram propostos. Estes processos foram denominados "*fanning*" (Jacobs e Bean, 1955), "*curling*" e "*buckling*" (Frei e colaboradores, 1957), e tiveram sua origem na frustrada tentativa de produzir ímãs ideais baseados no modelo de Stoner e Wohlfarth (ímãs ESD - elongated single-domain magnets). Estudos subseqüentes mostraram que estes mecanismos são mais adequados para explicar a inversão da magnetização nos materiais em que a anisotropia magnética é predominantemente devida à anisotropia de forma, ou ainda, onde a anisotropia magnetocristalina é baixa.

I.2.1.A - Fanning

Jacobs e Bean (1955) propuseram um processo de inversão da magnetização não-uniforme e coletivo, a fim de explicar a coercividade

de partículas de ferro eletrodepositadas. Utilizando um microscópio eletrônico, eles observaram que essas partículas têm a forma de "amendoins com casca" ligados uns aos outros pela extremidade. Dessa forma, eles consideraram que esta fileira de "amendoins" podia ser aproximada a uma cadeia linear de esferas. No modelo por eles idealizado, as esferas se tocam, mas entre elas existe somente uma interação magnetostática. A magnetização de cada esfera é considerada como sendo uniforme em magnitude. O processo de "fanning", ilustrado na figura I.4.a, foi proposto com o intuito de se encontrar um mecanismo com energia mais baixa do que o mecanismo de Stoner e Wohlfarth. As energias envolvidas nos processos de inversão da magnetização de uma cadeia de esferas via "fanning" e via rotação coerente (figura I.4.b), e de um esferóide prolato — com mesma razão comprimento-diâmetro que a cadeia — via rotação coerente (figura I.4.c) foram comparadas. O processo envolvendo menor energia, e que apresentou os valores de coercividade mais próximos aos valores experimentais, foi o processo de "fanning" para a cadeia de esferas.

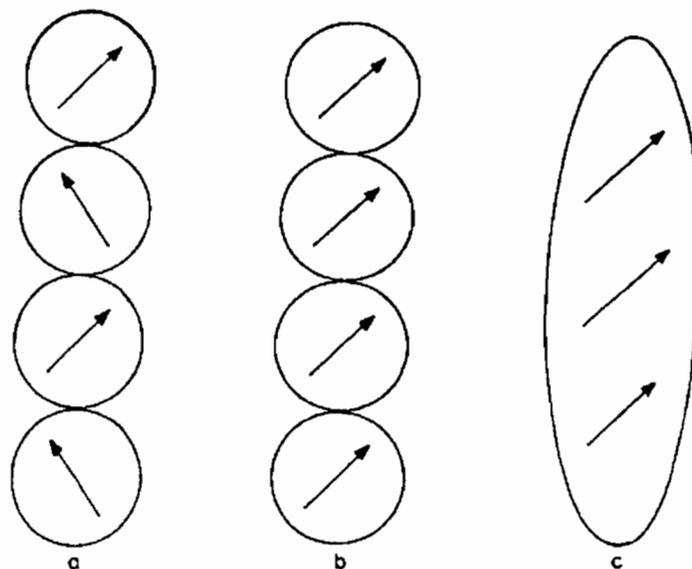


Figura I.4 - Modos de inversão da magnetização de uma cadeia de esferas: (a) "fanning"; (b) rotação coerente. Para comparação o modo de rotação coerente em um esferóide prolato de mesma razão dimensional está ilustrado em (c) (Zijlstra, 1982).

I.2.1.B - Curling e Buckling

Nos sistemas onde a anisotropia magnetocristalina é baixa e a coercividade é devida preferencialmente à anisotropia de forma, a teoria do micromagnetismo (Brown, 1962, 1963; Shtrikman e Treves, 1963) se apresenta como a mais adequada para descrever os processos de inversão da magnetização (Aharoni, 1966, 1986). Através de cálculos baseados nesta teoria, Frei e colaboradores (1957) mostraram que a inversão da magnetização de um esferóide prolato pode ocorrer via três mecanismos básicos, a saber:

B.1) Rotação coerente

É o mesmo processo uniforme de inversão da magnetização estudado por Stoner e Wohlfarth. Este modo está ilustrado na figura I.5.a e I.5.b. Neste processo, o campo de nucleação é igual ao campo de anisotropia, como pode ser visto na equação abaixo

$$H_n = 2K_u / M_s = (N_a - N_c) M_s \quad (I.11)$$

onde $K_u = [(N_a - N_c) M_s] / 2$ é a constante de anisotropia de forma, e N_a e N_c são os fatores desmagnetizantes perpendicular e paralelo, respectivamente, ao eixo principal do esferóide.

B.2) Curling

Neste processo de inversão da magnetização, estando o esferóide magnetizado na direção +z, paralela ao seu eixo principal, se um campo for aplicado na direção -z, cada spin vai girar em relação ao raio do esferóide, paralelo ao plano xy no qual está localizado. Este modo está ilustrado em perspectiva na figura I.5.c, onde apenas um quarto da inversão ocorreu. Quando metade da inversão se efetua, os spins estarão todos paralelos ao plano xy, formando círculos fechados de fluxo em todos os planos perpendiculares ao eixo principal do esferóide, como está ilustrado na figura I.5.d. Neste processo, se a razão axial do esferóide tende a infinito, de forma que ele se aproxima a um cilindro infinito, os spins serão sempre paralelos ao plano perpendicular ao eixo principal do esferóide. Assim, não ocorre a formação de pólos livres e a energia magnetostática não estará presente no processo. A barreira de energia para a inversão via

"curling" é então inteiramente devida à energia de troca, já que os spins não são todos paralelos uns aos outros durante o processo. Em contraste, o modo de rotação coerente ilustrado nas figuras I.5.a e I.5.b produz pólos livres na superfície, e portanto neste caso a energia magnetostática é a responsável pela barreira, deixando a energia de troca de fora do processo, uma vez que os spins são todos paralelos uns aos outros.

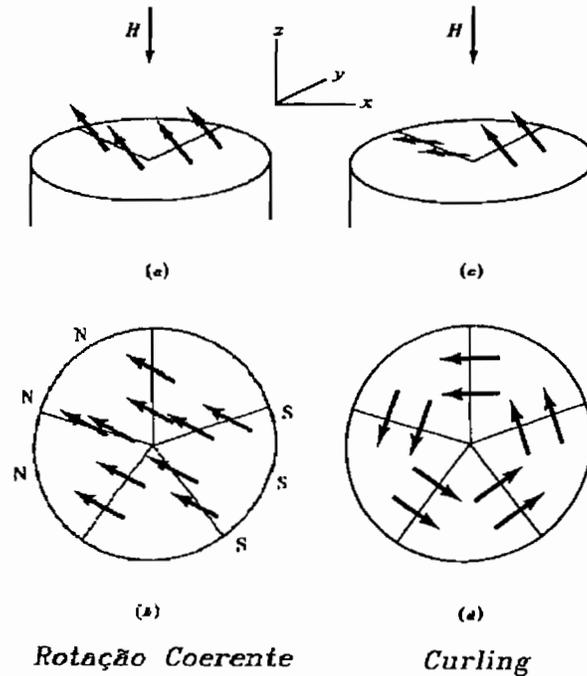


Figura I.5 - Modos de (a) e (b) rotação coerente; (c) e (d) "curling". Em (b) e (d) estão representadas as secções transversais normais ao eixo z depois de uma rotação de 90° em relação à direção +z.

O campo de nucleação no processo de inversão da magnetização via "curling" é dado por:

$$H_n = 2K_1/M_s - N_c M_s + kM_s/2S^2. \quad (I.12)$$

Nesta relação, k é um parâmetro da ordem de 1 que depende da forma do esferóide (Aharoni 1966), e S é igual a R/R_0 , onde R é o semi-eixo menor do esferóide e R_0 é um comprimento fundamental

definido por

$$R_o = (A/2M_s)^{1/2} \quad (I.13)$$

sendo A a constante de troca. Analisando (I.12) podemos concluir que o campo de nucleação é dependente do volume do sistema. Um raio crítico R_c pode ser definido de forma que a inversão da magnetização ocorrerá via rotação coerente para $R < R_c$, e via "curling" para $R > R_c$. Se desprezarmos completamente a anisotropia magnetocristalina e considerarmos $R \approx 10R_c$, H_n será da ordem de 1/10 do campo coercivo previsto para o processo de rotação coerente (Zijlstra, 1982).

B.3) Buckling

Quando a forma do esferóide se aproxima da forma de um cilindro infinito de raio muito pequeno, a inversão da magnetização se dá via o processo de "buckling". Este modo, também não-uniforme e coletivo, consiste de uma rotação cuja amplitude varia senoidalmente ao longo do eixo do cilindro, como mostra a figura I.6. Este modo não será muito explorado, uma vez que a rotação coerente e o "curling" ocorrem mais freqüentemente. Além disso, a rotação coerente se apresenta como uma boa aproximação para os sistemas onde a inversão da magnetização ocorre via "buckling" (Aharoni, 1986).

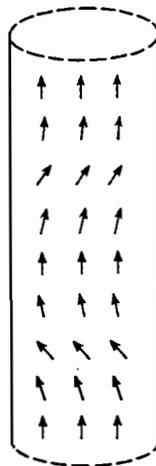


Figura I.6 - A inversão da magnetização em um cilindro infinito via o modo de "buckling".

Na figura I.7 está esquematizado o campo de nucleação H_n teórico (ou coercividade reduzida H_c/H_A) de um cilindro infinito, em função de seu raio R , associado aos processos de rotação coerente, "curling" e "buckling". Nesta figura, estão resumidas as conclusões mais importantes obtidas da comparação entre os modos uniformes e não-uniformes de inversão da magnetização, a saber:

(i) os modos não-uniformes levam a valores de coercividade menores do que a rotação coerente, resultado este que explica melhor a discrepância entre H_c e H_A nos sistemas reais;

(ii) partículas pequenas inverterão sua magnetização via rotação coerente e partículas grandes via "curling", assim o campo coercivo H_c pode vir a depender do tamanho da partícula.

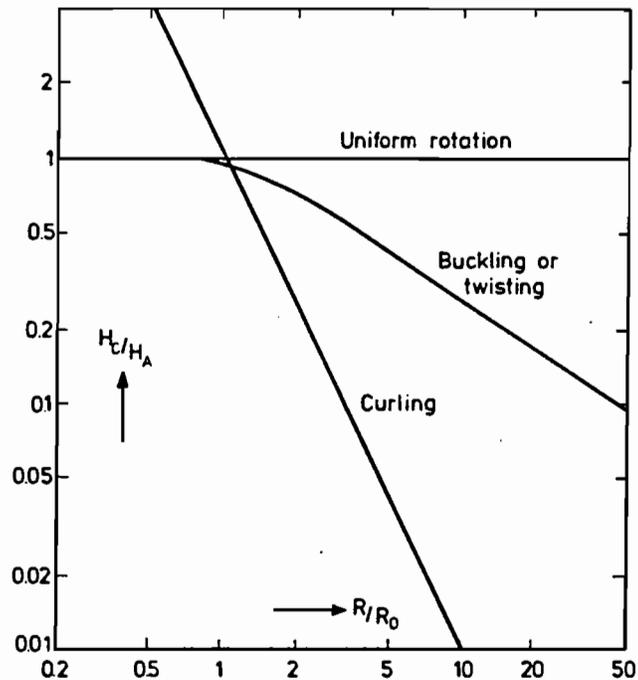


Figura I.7 - Coercividade reduzida H_c/H_A devido a vários modos de inversão da magnetização em um cilindro infinito como função do raio reduzido R/R_0 (Zijlstra, 1982).

Na figura I.8, apresentamos de forma esquemática a variação da coercividade com o diâmetro de partícula obtida de dados experimentais. A princípio a coercividade ao longo desta curva pode ser explicada em cada região pelos diferentes mecanismos de inversão

da magnetização já discutidos e a serem discutidos neste capítulo.

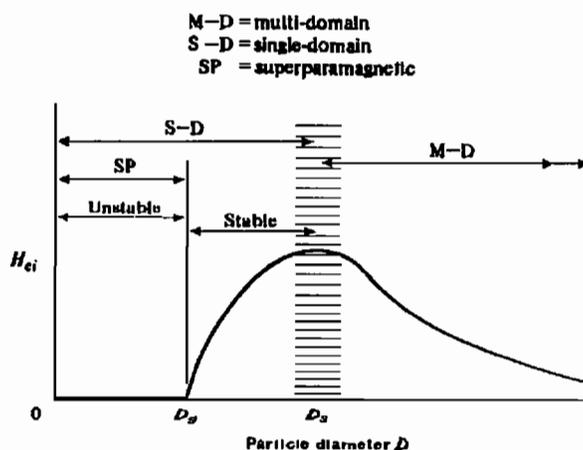


Figura 1.8 - Variação do campo coercivo H_c com o diâmetro da partícula.

1.2.2 - Paradoxo de Brown - Inversão da magnetização via nucleação e movimento de parede de domínio

Ao levar em conta o efeito do campo desmagnetizante sobre a coercividade dos sistemas ferromagnéticos, Brown (1945, 1959) abriu caminho para um maior entendimento dos processos de inversão da magnetização. A partir de suas idéias, estabeleceu-se que a inversão da magnetização poderia ocorrer através da *nucleação* e da *propagação* de paredes de domínio. Este processo de inversão da magnetização é muito importante em materiais cuja anisotropia magnética é devida a uma alta anisotropia magnetocristalina.

Considere um cristal *perfeito* na forma de um esferóide, com o eixo do esferóide e o eixo de fácil magnetização do cristal paralelos ao eixo z (como o esferóide da figura 1.2). O cristal é saturado na direção $+z$ e alcança o estado de monodomínio. O campo utilizado para a saturação é então removido, e assume-se que o cristal permaneça no estado de monodomínio. Um campo externo H_a é então aplicado na direção $-z$. Brown propôs que o campo necessário para que a inversão da magnetização ocorra é dado por

$$H_a + H_d = 2K/M_s, \quad (I.14)$$

onde H_a é o campo aplicado externo e H_d é o campo desmagnetizante. Tanto H_a quanto H_d estão agindo na direção $-z$. Neste caso, H_a é o campo coercivo H_c que inverte a magnetização do cristal. Com base nesta consideração pode-se afirmar que, este valor de H_c é menor do que o valor obtido para rotação coerente no modelo de Stoner e Wohlfarth (vide equação (I.10)). Considerando a expressão que define o campo desmagnetizante H_d , $H_d = NM_s$, onde N é o fator desmagnetizante da partícula, a expressão para o campo coercivo H_c pode ser escrita como

$$H_c = 2K/M_s - NM_s. \quad (I.15)$$

Experimentalmente observou-se que, em partículas maiores do que um monodomínio, os valores de H_c são muito menores do que o previsto por Stoner e Wohlfarth, e H_c decresce ainda mais à medida em que o tamanho da partícula aumenta. Esta grande discrepância entre H_c e H_A , no caso das partículas maiores que um monodomínio, é conhecido como "*paradoxo de Brown*" (Brown 1945, 1959; Shtrikman e Treves, 1960, 1963; Wohlfarth, 1963; Zijlstra, 1982).

Então, fica evidente que se a coercividade nestas partículas é menor do que $2K/M_s$, o mecanismo de inversão da magnetização não pode ser rotação coerente. Além disso, estas partículas são suficientemente maiores do que um monodomínio a ponto de possuírem paredes de domínio. Assim, a única alternativa é que uma ou mais paredes de domínio sejam *nucleadas* na partícula, e que estas se movam através da partícula invertendo sua magnetização. Este processo de nucleação e movimento de uma parede de domínio é um processo não-uniforme e não-coletivo (i. e., apenas alguns spins na superfície do cristal se desviam da saturação a fim de formar a parede). Vale a pena ressaltar que, o processo de nucleação e movimento de parede de domínio tem seu início na rotação de spin de alguns poucos átomos na superfície do cristal contra a anisotropia cristalina, e isto requer um campo igual a $2K/M_s$. O ponto essencial a ser notado é que o processo de *nucleação* de uma parede de domínio em um cristal perfeito é tão difícil quanto o de rotação coerente (ambos os processos requerem rotação de spin contra a

mesma anisotropia cristalina).

O paradoxo de Brown foi enunciado devido à contradição encontrada entre os cálculos relativos a um cristal perfeito, na forma de um esferóide também perfeito, e os resultados experimentais. Contudo, é sabido que cristais reais contêm *imperfeições* e possuem forma irregular. As imperfeições internas incluem os defeitos cristalinos tais como: dislocações (discordâncias), átomos substitucionais, átomos intersticiais e vacâncias (lacunas). Quanto à forma, o problema não passa somente pelo fato de não se ter um esferóide perfeito, mas também pelas imperfeições de superfície, a saber: depressões, saliências, degraus e trincas. O paradoxo de Brown pode ser explicado somente se a presença de imperfeições internas e externas for considerada, de forma que esta possa diminuir o campo necessário para nuclear uma parede de domínio, também denominado *campo de nucleação* H_n . A condição para a nucleação de uma parede em uma única partícula é dada por:

$$H_n = H_a + H_d > 2K/M_s. \quad (\text{I.16})$$

O campo de nucleação H_n pode ser menor do que o valor esperado se H_d ou M_s forem maiores do que o normal, ou K fôr menor do que o normal. O valor máximo de H_d é $4\pi M_s$ apenas em um esferóide perfeito; por exemplo, próximo a cantos vivos H_d pode aproximar-se de infinito (Kronmüller *et al.*, 1988b; Grönfeld e Kronmüller, 1989). Como o valor de M_s é determinado pelo momento magnético por átomo e pela interação de troca entre átomos adjacentes, ele pode mudar localmente (para valores maiores ou menores) nas vizinhanças de vacâncias, interstícios, ou em um centro de dislocações, onde as tensões são muito grandes. Do mesmo modo, o valor local de K , que é devido ao acoplamento spin-órbita, pode ser mudado por imperfeições ou por heterogeneidades de menor escala na composição química da partícula. De Blois e Bean (De Blois, 1958; De Blois e Bean, 1959) demonstraram com sucesso o papel das imperfeições em nuclear domínios de magnetização inversa.

Outro ponto importante a se observar é que a formação de um domínio de magnetização inversa nem sempre é suficiente para inverter completamente a magnetização de um cristal. De modo geral, duas

situações são possíveis: se na seqüência à formação do domínio de magnetização inversa ocorrer uma inversão completa da magnetização dizemos que o campo coercivo H_c é igual ao campo de nucleação H_n , senão H_c é maior do que H_n . A situação em que $H_c = H_n$ corresponde à situação em que a parede de domínio se movimenta livremente levando a valores de coercividade bem baixos. Por outro lado, quando $H_c > H_n$ a inversão da magnetização deixa de ser somente uma questão de nuclear paredes de domínio, e passa a ser também uma questão de libertar, de desaprisionar as paredes já existentes. E estas paredes estão aprisionadas nas imperfeições do cristal, mais conhecidas neste caso como *sítios de "pinning"*. Becker (1968a, 1969a) sugeriu que uma única partícula pode ter um razoável número de sítios de "pinning", cada um caracterizado pelo campo H_n necessário para nuclear, ou desaprisionar, uma parede de domínio, e que o sítio em operação dependerá do valor do campo de saturação H_{sat} previamente aplicado. Vamos discutir o papel dos sítios de "pinning" mais detalhadamente, para o caso específico de ímãs.

I.2.3 - Processos de inversão da magnetização em ímãs Nucleação e "Pinning"

Nos ímãs permanentes de ferrite e de terras-raras, os mecanismos responsáveis pela inversão da magnetização são a *nucleação de paredes de domínio* e/ou o "*pinning*" (aprisionamento de paredes de domínio). Os ímãs de ferrite e de terras-raras são, em sua maioria, sinterizados, ou seja, obtidos a partir da técnica de metalurgia do pó. Eles são constituídos de grãos apreciavelmente maiores do que os correspondentes monodomínios de suas fases magnéticas principais. No caso dos ímãs NdFeB, o monodomínio da fase $Nd_2Fe_{14}B$ tem $D_s \approx 0.3 \mu m$, enquanto o tamanho de seus grãos (D_g) varia entre 3 e 10 μm (Herbst, 1991). Estes grãos possuem um certo número de defeitos, capazes de *nuclear* e/ou *aprisionar* as paredes de domínio. Alguns desses defeitos podem nuclear paredes apenas se um apreciável campo desmagnetizante está presente no processo, ou ainda se o valor local de M_s e K diferem muito do valor do ímã como um todo.

I.2.3.A - Ímãs onde a inversão da magnetização ocorre via NUCLEAÇÃO de paredes de domínio

Nos ímãs onde o mecanismo responsável pela inversão da magnetização é a nucleação de paredes de domínio, o movimento destas dentro dos grãos se dá de forma razoavelmente fácil. A fim de se obter um alto campo coercivo o movimento da parede deve ser bloqueado pelas fronteiras dos grãos. Caso isto não ocorra, uma única parede nucleada é capaz de induzir a inversão da magnetização no ímã todo. Portanto, neste tipo de ímã, a necessidade de aprisionamento da parede na fronteira do grão é considerada um pré-requisito para o desenvolvimento de altas coercividades (Livingston, 1973, 1985a, 1987).

Nestes ímãs a susceptibilidade em baixos campos aplicados, determinada pelo deslocamento reversível das paredes, é muito grande. A saturação magnética é alcançada em campos comparativamente baixos, contudo, no mínimo maiores do que o campo desmagnetizante H_d . Para obter coercividade máxima, um campo de saturação positivo H_{sat}^{max} , da ordem do campo coercivo H_c , é necessário. Esta exigência está associada com a possível persistência de domínios residuais de magnetização inversa acima de H_{sat}^{max} . Em campos maiores do que H_{sat}^{max} , todas as paredes serão removidas da amostra, exceto aquelas que não possam ser desaprisionadas por qualquer que seja o campo aplicado. Geralmente o valor do campo coercivo H_c não pode ser aumentado ainda mais através da aplicação de campos positivos maiores que H_{sat}^{max} .

Depois da aplicação de H_{sat}^{max} , a nucleação de domínios de magnetização inversa requer um campo negativo H pelo menos igual em magnitude ao campo de nucleação. Se $|H_n|$ é maior do que o campo de propagação $|H_p|$ — campo a ser aplicado a fim de promover o desaprisionamento da parede nas fronteiras de grão — uma completa inversão da magnetização ocorre apenas quando $|H| \geq |H_n|$, significando que neste caso o campo coercivo é igual a $|H_n|$. Esta situação está ilustrada esquematicamente na figura I.9.

Um outro mecanismo um pouco diferente também pode se apresentar nestes ímãs. Podemos supor, por exemplo que a nucleação ocorra em heterogeneidades magnéticas (valores diferentes de K ou M_s) na fronteira do grão, e que o campo de propagação associado com o aprisionamento das paredes nestas heterogeneidades é maior do que o

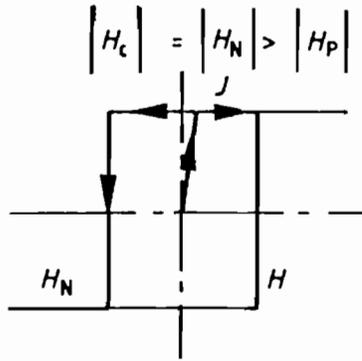


Figura I.9 - Representação esquemática da curva de histerese de um sistema onde a coercividade é governada pela nucleação de paredes de domínio.

campo de nucleação, ou seja, $|H_p| > |H_n|$. Esta situação está ilustrada na figura I.10. Para um campo de intensidade intermediária, $|H_p| > H > |H_n|$, domínios de magnetização inversa estão presentes, mas permanecem aprisionados na fronteira do grão à medida em que $|H| < |H_p|$. Este mecanismo é em geral denominado "*pinning*" heterogêneo. Este nome não parece o mais apropriado, uma vez que é difícil distinguir este mecanismo do mecanismo de nucleação "*puro*",

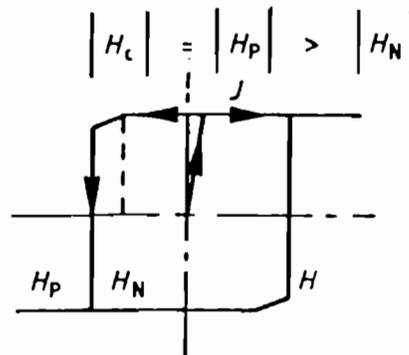


Figura I.10 - Representação esquemática da curva de histerese de um sistema onde a coercividade é governada por "*pinning*" heterogêneo, mecanismo intermediário entre a nucleação e o "*pinning*" propriamente ditos.

pois a magnetização permanece muito próxima à saturação para campos $|H_p| > H > |H_n|$. Este comportamento da magnetização é explicado

considerando-se que o volume correspondente aos domínios de magnetização inversa é quase desprezível com relação ao volume total do grão.

I.2.3.B - Ímãs onde a inversão da magnetização ocorre via o aprisionamento ("PINNING") de paredes de domínio

A situação muda drasticamente se as paredes de domínio não podem se movimentar livremente por todo o grão. Heterogeneidades magnéticas (em especial K diferente) presentes nos grãos podem agir como sítios de "pinning", ou sítios de aprisionamento, para o movimento da parede. Excluindo a mudança na magnetização associada com a curvatura da parede, o mecanismo de "pinning" inibirá qualquer inversão de magnetização adicional. Um outro tipo de deslocamento da parede (diferente da curvatura) pode ocorrer apenas quando a força exercida na parede se tornar suficientemente forte, ou seja, quando a intensidade do campo externo exceder a intensidade do campo de pinning H_p , ou campo de propagação como denominado anteriormente. Uma representação esquemática da curva de histerese associada com esta situação está ilustrada na figura I.11.

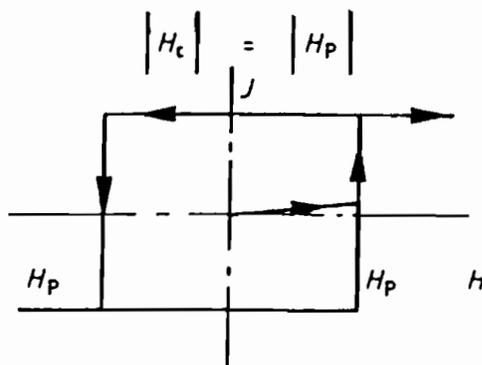


Figura I.11 - Representação esquemática da curva de histerese de um sistema onde a coercividade é governada por "pinning" (aprisionamento de paredes de domínio).

A presença de sítios de "pinning" distribuídos homoganeamente dentro do grão tem sérias conseqüências para o

comportamento do ímã em campos baixos (Gaunt, 1988). Como ilustrado na figura I.11, a susceptibilidade em campos baixos é muito fraca. A saturação requer um campo H_p razoavelmente grande, para permitir que a parede transponha a barreira de potencial associada com os sítios de "pinning". Este processo é irreversível e domina qualquer outro processo reversível que possa estar presente. A inversão da magnetização ocorrendo em um campo negativo suficientemente grande ($|H_c|$) envolve o mesmo mecanismo que está envolvido durante a magnetização inicial. Resulta então que o campo coercivo H_c é igual ao campo de propagação H_p representado por um salto na curva de magnetização inicial.

I.2.3.C - Nucleação ou Pinning?

Em paralelo ao desenvolvimento técnico dos ímãs RFeB, vários métodos têm sido propostos para distinguir se o mecanismo que determina a inversão da magnetização nestes ímãs é nucleação ou "pinning". A análise do comportamento da susceptibilidade inicial, da estrutura de domínios, da microestrutura, da dependência do campo coercivo com o campo de saturação H_{sat} , com a temperatura e com o ângulo formado com o campo aplicado, e dependência da magnetização com o tempo, pode fornecer as informações necessárias para esta distinção. Contudo, é preciso lembrar que os mecanismos de nucleação e "pinning" não são mutuamente exclusivos. Ambos podem estar presentes no processo de inversão da magnetização de um mesmo ímã em situações físicas diferentes.

Segundo Livingston (1983, 1985a, 1987), o "pinning" ocorre em ímãs onde o mecanismo predominante é a nucleação, e vice-versa. Relembrando, em ímãs onde o mecanismo predominante é a nucleação, o aprisionamento de paredes de domínio nas fronteiras do grão é necessária para impedir a propagação da inversão da magnetização de grão para grão, uma vez que de outra forma a inversão em um único grão levaria à inversão precipitada da magnetização de todo o ímã. Já nos ímãs onde o mecanismo predominante é o "pinning", o desaprisionamento de uma parede de domínio de um defeito localizado é virtualmente indistinguível — pelo menos através das técnicas disponíveis atualmente — da nucleação de um domínio de magnetização inversa (Hadjipanayis e Kim, 1988).

I.3 - Análise da coercividade via métodos experimentais

Nesta seção vamos discutir as medidas magnéticas mais significativas para a análise dos mecanismos de coercividade nos ímãs RFeB. Também vamos apresentar em linhas gerais os modelos propostos que tentam explicar, a partir de resultados experimentais, quais os mecanismos envolvidos no processo de inversão da magnetização desses ímãs.

I.3.1 - Análise da curva de magnetização inicial (virgem)

Com base nas descrições sobre os mecanismos de nucleação e "pinning", é possível através da análise da curva de magnetização inicial (também conhecida como curva de magnetização virgem ou curva de primeira magnetização) determinar qual dos dois mecanismos é responsável pela inversão da magnetização no ímã em questão.

No caso dos ímãs de RFeB e SmCo_5 , podemos ver a partir da figura I.12 que, a susceptibilidade inicial medida à temperatura

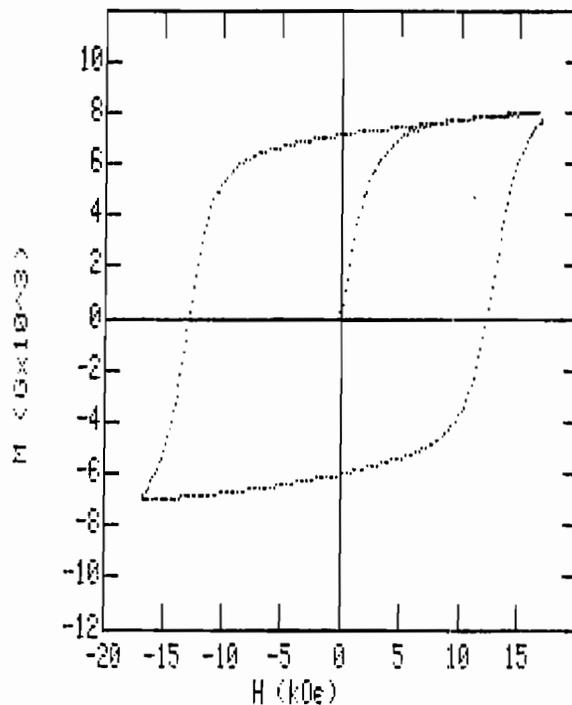


Figura I.12 - Curva de magnetização inicial de um ímã NdFeB, produzido no IFUSP, onde o mecanismo que governa a coercividade é a nucleação de paredes de domínio.

ambiente em uma amostra termicamente desmagnetizada é muito alta, e que a saturação é alcançada em campos relativamente baixos. Este comportamento é característico dos ímãs onde o mecanismo predominante de inversão da magnetização é a nucleação de paredes de domínio.

No caso dos ímãs de $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$ podemos ver, a partir da análise da curva ilustrada na figura I.13, que o mecanismo responsável pela inversão da magnetização é o "pinning". A susceptibilidade inicial é muito baixa, ou seja, não ocorre um deslocamento livre das paredes de domínio, sendo esta uma característica marcante do "pinning".

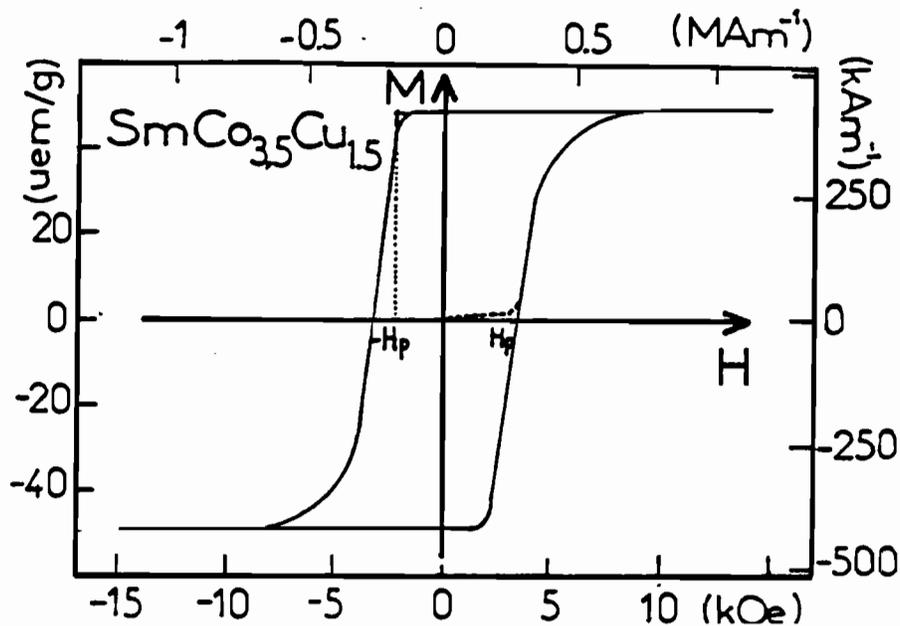


Figura I.13 - Curva de histerese, incluindo a curva de magnetização inicial, de um monocristal de $\text{SmCo}_{3,5}\text{Cu}_{1,5}$ à temperatura ambiente, onde o mecanismo que governa a coercividade é o "pinning" das paredes de domínio (Uehara, 1975).

Um comportamento intermediário é encontrado nos ímãs $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_{7-8}$. Como ilustrado na figura I.14, a susceptibilidade inicial é significativa.

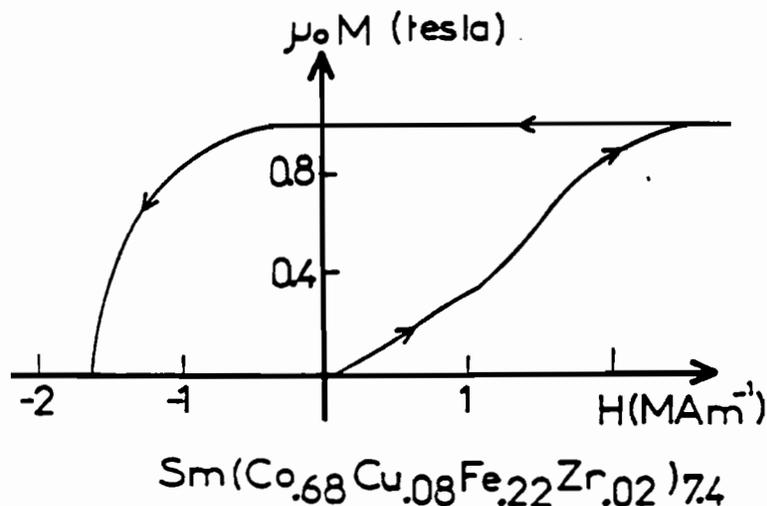


Figura I.14 - Curva de magnetização inicial e curva de recuo de um ímã $\text{Sm}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.02})_{7.4}$ à temperatura ambiente, onde o mecanismo que governa a coercividade é o "pinning" heterogêneo (Huiqing, 1983).

A magnetização aumenta de forma progressiva, até que o campo aplicado atinja um valor próximo ao do campo coercivo onde ocorre um grande aumento da susceptibilidade e a saturação é alcançada.

No caso dos ímãs de ferrite, podemos encontrar os três comportamentos, como ilustrado na figura I.15. Este fenômeno pode ser interpretado considerando-se o tamanho dos grãos dentro dos ímãs (Tenaud, 1988). Quando a dimensão dos grãos é da ordem de 1 a 5 μm , a curva de magnetização inicial é caracterizada por uma forte susceptibilidade em baixos campos (vide figura I.15.a), o que corresponde a um deslocamento praticamente livre das paredes de domínio no interior dos grãos. Em um ímã constituído de grãos com diâmetros muito pequenos ($< 1 \mu\text{m}$) a susceptibilidade inicial é muito fraca (vide figura I.15.b). Neste caso, o tamanho dos grãos é inferior ao tamanho crítico D_s de um monodomínio (Kools, 1985) que é da ordem de 0,9 μm (Kojima, 1982). E, finalmente, o comportamento intermediário pode ser observado nos ímãs onde o tamanho dos grãos varia fortemente em torno de D_s , ou seja, o ímã é composto de grãos muito menores e

muito maiores do que D_s (vide figura I.15.c)

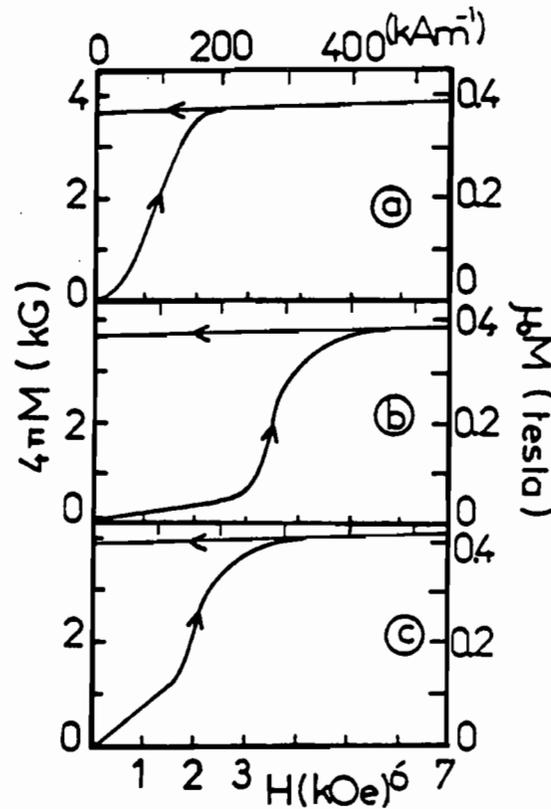


Figura I.15 - Curvas de magnetização inicial de ímãs de ferrite de bário com diferentes tamanhos de grão (Tenaud, 1988).

I.3.2 - Dependência do campo coercivo com o campo de saturação H_{sat}

Um experimento que confirma a predominância do mecanismo de nucleação no processo de inversão da magnetização dos ímãs RFeB é a medida de campo coercivo H_c em função do campo de saturação H_{sat} . Com base nestas medidas fica clara a dependência de H_c com H_{sat} . Na figura I.16 esta dependência é representada para três ímãs RFeB de composições diferentes (Kronmüller *et al.*, 1988a). Podemos observar através da figura que para os três ímãs o campo necessário para saturar o campo coercivo, H_{sat}^{max} , é de 2 a 4 vezes menor do que o campo coercivo produzido. Este comportamento é compatível apenas com o mecanismo de nucleação, pois no caso de "pinning", H_c e H_{sat}^{max} seriam equivalentes.

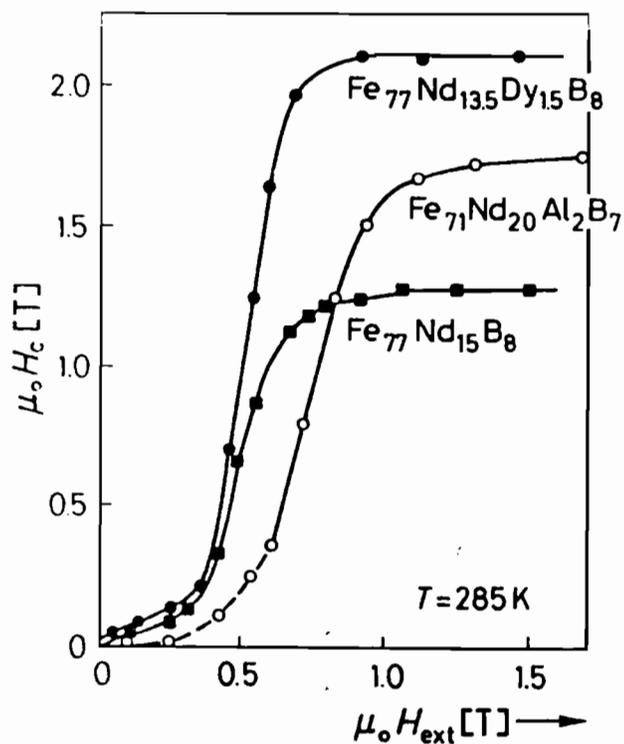


Figura I.16 - Dependência do campo coercivo H_c em função do campo de saturação H_{sat} de três ímãs RFeB de composições diferentes (Kronmüller *et al.*, 1988a).

I.3.3 - Domínios e Microestrutura

Observações de domínios magnéticos em ímãs sinterizados RFeB mostraram que, no estado termicamente desmagnetizado, cada grão de $R_2Fe_{14}B$ tem estrutura de multidomínio (Hadjipanayis *et al.*, 1985; Livingston, 1985b; Sagawa *et al.*, 1985), e que o tamanho do grão é muito maior do que o tamanho previsto para o monodomínio ($D_g \gg D_s$). Uma micrografia de um ímã NdFeB, desenvolvido no IFUSP, está representada na figura I.17, onde é possível observar que o tamanho dos grãos é da ordem de 3 μm .

Pastushenkov e colaboradores (1987) mostraram que as paredes de domínio dentro de cada grão se movem muito facilmente através da ação de pequenos campos aplicados, o que é compatível tanto com a

análise da curva de magnetização inicial (Sagawa *et al.*, 1984a; Hadjipanayis e Tao, 1985; Durst e Kronmüller, 1987; Eckert *et al.*, 1990) quanto com estudos de microscopia eletrônica de transmissão — indicando que os grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são em sua maioria livres de defeitos — (Sagawa *et al.*, 1984b; Fidler, 1985; Fidler *et al.*, 1989; Hiraga *et al.*, 1985a; Hadjipanayis *et al.*, 1986a; Chang e Qian, 1986).

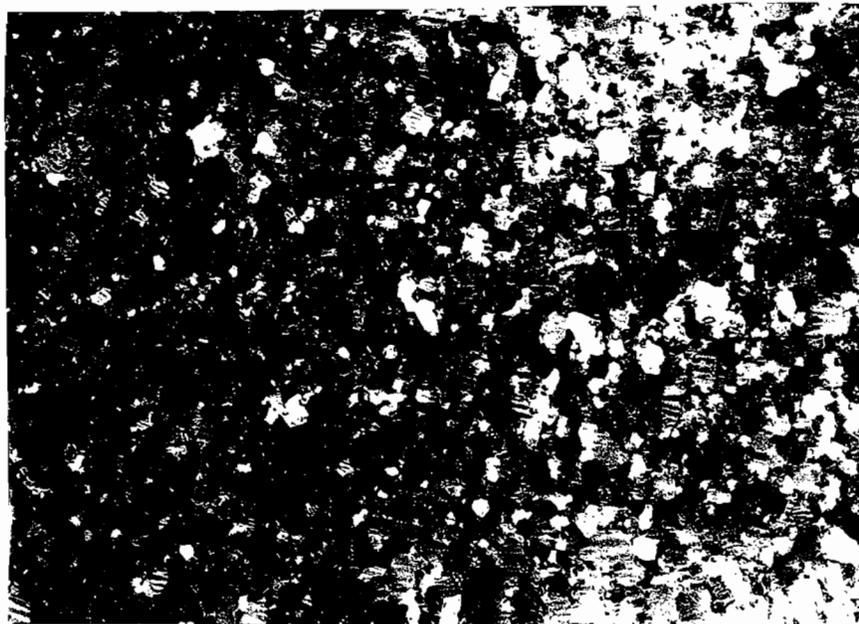


Figura I.17 - Micrografia de um ímã NdFeB desenvolvido no IFUSP (aumento de 1000 vezes).

I.3.4 - Dependência do campo coercivo com a temperatura, e com o ângulo formado com o campo aplicado - Dependência da magnetização com o tempo

Kronmüller (1983) mostrou que tanto o mecanismo de nucleação quanto o de "pinning", em ímãs de terras-raras - metal de transição, podem ser interpretados a partir de modelos que se baseiam em relações empíricas derivadas da equação (I.15), $H_c = 2K/M_s - NM_s$ (Brown, 1945, 1959). Vários modelos foram propostos para explicar a coercividade dos ímãs RFeB. A análise dos resultados experimentais a partir destes

modelos, em sua maioria, aponta para o fato que o mecanismo de coercividade dominante nos ímãs RFeB, por exemplo à temperatura ambiente, é o mecanismo de nucleação.

Os modelos propostos por Livingston (1985a), Hirosawa e colaboradores (1986), Kronmüller e colaboradores (1988a,b), Givord e colaboradores (1987a,b; 1988a,b,c), e outros pesquisadores, consideram em suas análises os resultados experimentais da dependência do campo coercivo com a temperatura. Kronmüller e colaboradores (1987; 1988a,b) e Givord e colaboradores (1987a,b; 1988a,b,c) também consideram em seus modelos, resultados experimentais da análise da dependência do campo coercivo com o ângulo formado com o campo aplicado. Givord e colaboradores (1987a,b; 1988a,b), por sua vez, propuseram um modelo fenomenológico no qual a dependência da magnetização com o tempo é considerada.

A seguir, vamos descrever em linhas gerais estes modelos. Maiores detalhes serão abordados nos capítulos de resultados e discussão quando necessário.

I.3.4.A - O modelo de LIVINGSTON

Livingston (1985a) propôs um modelo para analisar a coercividade em ímãs NdFeB. Ele se baseou no fato que a coercividade nestes ímãs é controlada pelo mecanismo de nucleação. A equação que descreve a coercividade é dada por:

$$H_c = \gamma / M_s r_o - N_{eff} (4\pi M_s), \quad (I.17)$$

onde γ é a energia da parede de domínio, r_o é o raio do defeito, cuja forma é esférica, e N_{eff} é o fator desmagnetizante efetivo. O primeiro termo do lado direito da igualdade representa o campo interno local necessário para nuclear um domínio de magnetização inversa em um defeito de forma esférica cujo raio é r_o ; o segundo termo é um campo desmagnetizante local efetivo que ajuda na inversão da magnetização. Para $r_o = 100 \text{ \AA}$ e $N_{eff} = 1$, esta relação fornece um $H_c \approx 11 \text{ kOe}$, que é da ordem dos campos coercivos observados experimentalmente em ímãs NdFeB sinterizados. Contudo, uma vez que este modelo requer uma certa distribuição de defeitos, Fidler e colaboradores (1989) afirmam que ele não é consistente com os resultados de estudos da microestrutura

obtidos via microscopia eletrônica de transmissão.

Herbst (1991) sugeriu que este modelo é mais adequado para a análise da coercividade de ímãs NdFeB, do tipo MQ-I e MQ-II², onde o mecanismo de inversão da magnetização predominante é o "pinning". Nestes ímãs, r_o pode ser visto como o raio do grão de Nd₂Fe₁₄B e o primeiro termo do lado direito da igualdade na equação (I.17) descreve a tensão superficial que impede a inversão de um domínio de magnetização inversa.

I.3.4.B - O modelo de KRONMÜLLER e colaboradores

Kronmüller e colaboradores construíram um modelo muito detalhado, enfatizando fortemente o papel da microestrutura, para analisar os mecanismos de coercividade envolvidos no processo de inversão da magnetização dos ímãs NdFeB (Durst e Kronmüller, 1985, 1987; Durst *et al.*, 1987; Kronmüller *et al.*, 1987, 1988a,b). Este modelo estabeleceu que a coercividade nestes ímãs é controlada, predominantemente, pelo mecanismo de nucleação. Neste modelo, a coercividade pode ser descrita pela seguinte equação:

$$H_c = \alpha(T) \frac{2K_1}{J_s} - N_{eff} M_s, \quad (I.18)$$

onde $\alpha(T)$ é o fator que leva em conta o papel da microestrutura, $J_s = \mu_o M_s$ é a polarização de saturação e N_{eff} é um coeficiente desmagnetizante efetivo que considera os efeitos dos campos desmagnetizantes locais³.

Em sua forma mais completa, a equação (I.18) que descreve a coercividade pode ser reescrita como:

$$H_c = \alpha_K \alpha_\Psi \frac{2K_1}{J_s} - N_{eff} M_s, \quad (I.18')$$

²Os ímãs NdFeB, do tipo MQ-I, MQ-II e MQ-III, são obtidos basicamente via "melt-spinning", com as seguintes diferenças: (i) MQ-I: obtido via "melt-spinning"; (ii) MQ-II: é o ímã MQ-I submetido a uma prensagem a quente ("hot-pressing"); (iii) MQ-III: é o ímã MQ-II submetido a uma compressão uniaxial ("die-upsetting").

³Kronmüller e colaboradores utilizam o termo "stray fields" em lugar de campos desmagnetizantes locais.

onde $\alpha(T)$ foi detalhado e reescrito na forma de dois outros fatores, α_K e α_Ψ . α_K e α_Ψ são os parâmetros microestruturais que levam em conta as possíveis reduções no campo de nucleação ideal H_N^4 , e ambos dependem da temperatura.

O fator α_K depende da natureza e do tamanho do defeito no qual ocorre a nucleação ou o "pinning"; mais precisamente, α_K descreve a redução no campo de nucleação ideal devido às heterogeneidades da anisotropia magnetocristalina na superfície do grão, ou seja, onde a anisotropia é menor do que a da fase matriz ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, no caso dos ímãs NdFeB) e onde terá lugar a nucleação ou o "pinning". O fator α_Ψ considera a redução no campo de nucleação ideal devido ao grau de desalinhamento dos grãos no ímã.

Kronmüller e colaboradores (1988b), utilizando a teoria micromagnética, efetuaram cálculos detalhados para alguns tipos particulares de heterogeneidades a fim de determinar se o mecanismo responsável pela inversão da magnetização era nucleação ou "pinning". No caso particular de um defeito planar de espessura r_o eles obtiveram para o fator α_K :

$$\alpha_K^{\text{pin}} = \begin{cases} \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\pi r_o}{\delta} \left(\frac{A}{A'} - \frac{K'_1}{K_1} \right) & (r_o < \delta) & \text{(I.19a)} \\ \frac{2\delta}{3\pi r_o} & (r_o > \delta) & \text{(I.19b)} \end{cases}$$

se o mecanismo predominante é o "pinning", e

$$\alpha_K^{\text{nuc}} = 1 - \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta^2}{r_o^2} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4 \Delta K r_o^2}{A}} \right] \quad \text{(I.20)}$$

se o mecanismo predominante é a nucleação. Nestas equações, δ é a espessura da parede de domínio da fase matriz, A e K_1 são as constantes de troca e de anisotropia da fase matriz, respectivamente.

⁴Kronmüller e colaboradores utilizam o termo campo de nucleação ideal em lugar de campo de anisotropia.

As constantes A' e K'_1 referem-se à região do defeito, e para $r_o > \delta$ o perfil da anisotropia através do defeito é modelado por:

$$K_1(z) = K_1 - \frac{\Delta K}{\cosh^2(z/r_o)} . \quad (I.21)$$

A partir das equações (I.19a), (I.19b) e (I.20) podemos notar que α_K depende diretamente da razão entre a espessura da região do defeito e a espessura da parede de domínio da fase matriz r_o/δ . O fator α_K decresce continuamente com r_o/δ quando o mecanismo predominante de inversão da magnetização é a nucleação. No caso em que o mecanismo predominante é o "pinning", inicialmente α_K cresce com r_o/δ e decresce para $r_o > \delta$, sendo que o seu valor máximo permanece sempre abaixo de 0,3. No limite $r_o \ll \delta$, o comportamento ditado pela equação (I.20) difere muito do ditado pela equação (I.19a). Estes comportamentos estão esquematizados na figura I.18.a. Em todos os casos deve-se levar em conta que a dependência de H_c com a temperatura na equação (I.18') é determinada por $M_s(T)$, $K_1(T)$ e α_K , sendo que α_K é diretamente proporcional a r_o/δ , que por sua vez é proporcional a $K_1^{-1/2}$.

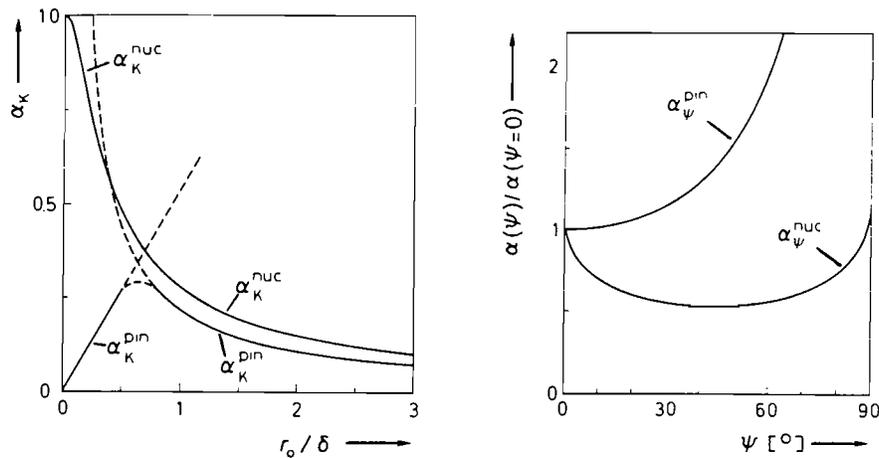


Figura I.18 - (a) Comportamento do fator α_K para os casos de "pinning" e nucleação como uma função do parâmetro r_o/δ ; **(b)** dependência angular do fator α_ψ para os casos de nucleação e "pinning" (Kronmüller *et al.*, 1988a).

O comportamento de α_{Ψ} foi estudado através da medida de H_c em função do ângulo Ψ , que é o ângulo entre o campo aplicado e direção de alinhamento dos grãos no ímã sinterizado, levando em conta uma função de probabilidade de desalinhamento dos grãos. O fator de desalinhamento dos grãos α_{Ψ} obtido para os dois casos é dado por:

$$\alpha_{\Psi}^{\text{pin}} = 1/\cos\Psi \quad (\text{I.22})$$

e

$$\alpha_{\Psi}^{\text{nuc}} = \frac{1}{\cos\Psi} \frac{1}{\left[1 + (\tan^{2/3}\Psi)\right]^{3/2}} \left\{ 1 + \frac{2K_2}{K_1} \frac{(\tan^{2/3}\Psi)}{1 + (\tan^{2/3}\Psi)} \right\} \quad (\text{I.23})$$

Enquanto $\alpha_{\Psi}^{\text{pin}}$ é uma função crescente de Ψ , $\alpha_{\Psi}^{\text{nuc}}$ exibe um mínimo, como pode ser visto na figura I.18.b.

Comparando dados experimentais de $H_c(T)$ com as equações que descrevem o caso de "pinning", Kronmüller e colaboradores (1988b) encontraram resultados inconsistentes para os valores inferidos de r_o , e os fatores α_K^{pin} excedendo o máximo de 0,3 esperado para o seu modelo que considera o defeito na superfície do grão. Kronmüller e colaboradores (1988b) mostraram que a dependência de H_c com a temperatura nos ímãs NdFeB sinterizados desvia consideravelmente das previsões do modelo de "pinning" abaixo da temperatura ambiente. O fator α_K^{pin} que teve de ser usado para obter um ajuste com os dados experimentais de $H_c(T)$ foi substancialmente maior do que α_K^{pin} esperado para o caso de "pinning". À temperatura ambiente, para um ímã NdFeB sinterizado, eles obtiveram $\alpha_K = 0,6$, enquanto o limite esperado para "pinning" era $\alpha_K^{\text{pin}} = 0,3$. Estes resultados levaram Kronmüller e colaboradores a concluir que a coercividade nos ímãs NdFeB não é devido ao "pinning" das paredes de domínio, mas sim devido à nucleação das mesmas.

Em contraste, o modelo de nucleação de Kronmüller e colaboradores (1988b) descreve de forma satisfatória a dependência de H_c com a temperatura. O comportamento linear esperado quando se reescreve (I.18') como:

$$H_c / M_s = (2K_1 / M_s^2) \alpha_K \alpha_\Psi - N_{eff} \quad (I.24)$$

é obedecido para quase todas as temperaturas, e as espessuras das regiões onde ocorre a nucleação (r_o) são compatíveis com estudos da microestrutura dos ímãs sinterizados feitos via microscopia eletrônica de transmissão (Kronmüller *et al.*, 1988b; Fidler *et al.*, 1989; Kronmüller, 1991). Kronmüller e colaboradores (1988b) construíram gráficos de H_c / M_s versus $(2K_1 / M_s^2) \alpha_K^{nuc} \alpha_\Psi^{nuc}(min)$ com um espectro de valores de r_o consistente com a equação (I.20). Esses gráficos são lineares sobre um grande intervalo de temperaturas para os ímãs NdFeB sinterizados. Na figura I.19 estão representados os resultados para o ímã $Nd_{15}Fe_{77}B_8$; os dois valores de r_o são os limites superior e inferior para este ímã. Vale a pena ressaltar a utilização de $\alpha_\Psi^{nuc}(min)$ no lugar de α_Ψ^{nuc} , o que nos permite definir o campo de nucleação mínimo dado pela equação:

$$H_N^{min} = (2K_1 / M_s^2) \alpha_\Psi^{nuc}(min). \quad (I.25)$$

O campo de nucleação mínimo é escolhido de forma a fornecer o menor limite para H_c . Ele é obtido considerando-se que a nucleação de um domínio de magnetização inversa se inicia com os grãos que estão orientados a 45° em relação ao campo aplicado. Kronmüller e colaboradores (1988b) enfatizaram que a dependência de $\alpha_\Psi^{nuc}(min)$ com a temperatura é importante para a linearidade dos gráficos abaixo da temperatura ambiente. A aproximação para α_Ψ^{nuc} , equação (I.23), contém a constante de anisotropia de segunda ordem K_2 , que se torna significativa à medida em que T decresce e toma valores nas vizinhanças da temperatura de reorientação de spin ($T = 130$ K). De acordo com Kronmüller e colaboradores (1988b), o desvio das curvas na figura I.19 em relação à linearidade para $T \gtrsim 450$ K indica que o "pinning" das paredes de domínio é o mecanismo de inversão da magnetização que controla a coercividade no intervalo de altas temperaturas. Maki e Kronmüller (1990) estudando a importante questão da distribuição de alinhamento dos grãos no ímã, e Martinek e Kronmüller (1990) e Martinek e colaboradores (1990) ampliando este estudo, estabeleceram que a coercividade é limitada por um campo de nucleação mínimo para

grãos desalinhados.

Gráficos como os da figura I.19 dão ênfase ao importante papel dos campos desmagnetizantes locais. Os valores de N_{eff} derivados das extrapolações das partes lineares das curvas H_c/M_s versus $(2K_1/M_s^2)\alpha_K\alpha_\Psi(\text{min})$ são da ordem de $N_{\text{eff}} = 4\pi$ ou mesmo maiores. Tais fatores desmagnetizantes grandes, ajudando a inverter a magnetização e reduzindo H_c , podem ser esperados perto de inclusões não-magnéticas e cantos vivos dos grãos (Adler e Hamann, 1985; Kronmüller, 1987).

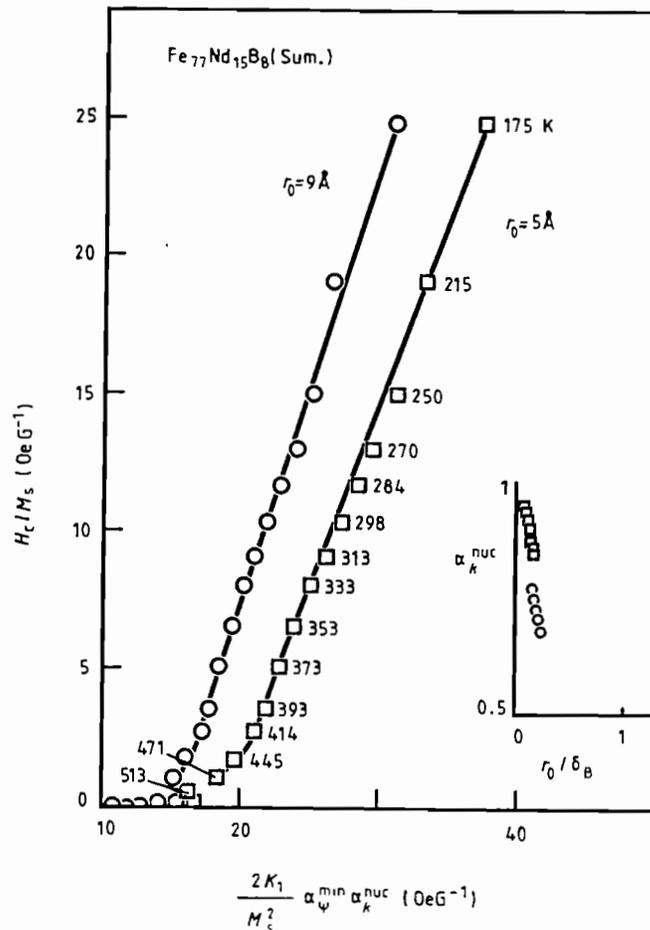


Figura I.19 - Gráfico de H_c/M_s versus $(2K_1/M_s^2)\alpha_K\alpha_\Psi(\text{min})$ para o ímã Nd₁₅Fe₇₇B₈ da Sumitomo Special Metals Co. (Kronmüller et al., 1988a).

Portanto, consideráveis melhorias podem ser esperadas em ímãs sinterizados nos quais grãos não-magnéticos não estão presentes

próximos aos grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e onde os grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não possuem cantos vivos e são separados uns dos outros por uma camada lisa e fina da fase intergranular não-magnética rica em Nd.

I.3.4.C - O modelo de HIROSAWA, SAGAWA e colaboradores

Uma versão simplificada do modelo de Kronmüller e colaboradores (Durst e Kronmüller, 1985, 1987; Durst *et al.*, 1987; Kronmüller *et al.*, 1987, 1988a,b) foi extensamente empregada por Hirosawa, Sagawa e colaboradores, e outros pesquisadores, (Adler e Hamann, 1985; Hirosawa *et al.*, 1986a; Herzer *et al.*, 1986; Sagawa e Hirosawa, 1987, 1988b; Sagawa *et al.*, 1987a,c) para analisar a dependência de H_c com a temperatura em ímãs RFeB. Também baseados no fato que a coercividade é predominantemente controlada pela nucleação de domínios de magnetização inversa, Hirosawa, Sagawa e colaboradores propuseram a seguinte equação para descrever a coercividade:

$$\mu_0 H_c = c \mu_0 H_A - N_{\text{eff}} M_s. \quad (\text{I.26})$$

Como no modelo de Kronmüller e colaboradores, o primeiro termo do lado direito da igualdade é interpretado como o campo de nucleação de domínios de magnetização inversa e o segundo termo leva em conta o efeito dos campos desmagnetizantes locais. Na verdade este modelo é um caso particular do modelo de Kronmüller e colaboradores, no qual a dependência com a temperatura dos fatores α_K (devido às heterogeneidades da anisotropia) e α_Ψ (devido ao grau de desalinhamento dos grãos) pode ser desprezada. Neste modelo, α_K e α_Ψ são substituídos pelo fator c . Assim, para que o fator c seja independente da temperatura, as constantes de anisotropia de alta ordem (K_2, K_3, \dots) e os efeitos devido às heterogeneidades na anisotropia devem ser desprezíveis (Hirosawa, 1989; Hirosawa *et al.*, 1989). Estas condições podem ser confirmadas a partir da análise das equações para α_K e α_Ψ apresentadas na seção anterior.

Assim, como K_2 não é desprezível no caso dos ímãs NdFeB, se $H_A = 2K_1/M_s$, a equação (I.26) não é obedecida no caso destes ímãs para temperaturas próximas ou abaixo da temperatura de reorientação de spin T_s (Durst e Kronmüller, 1985; Hirosawa *et al.*, 1986a; Grössinger *et al.*, 1987a; Sagawa e Hirosawa, 1987, 1988b; Sagawa *et al.*, 1987a,

1987c), como pode ser visto na figura I.20.

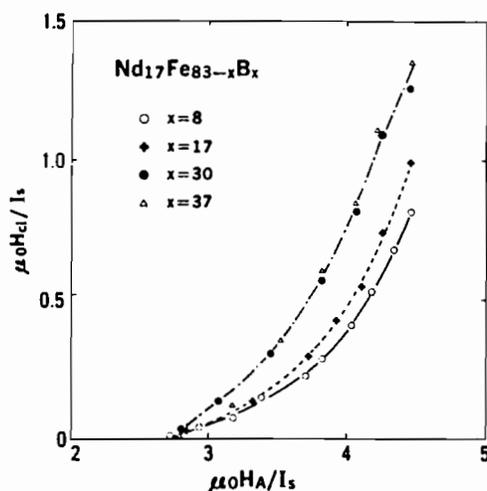


Figura I.20 - Gráfico $\mu_0 H_c / M_s$ versus $\mu_0 H_A / M_s$ para os ímãs sinterizados $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ (Sagawa e Hirosawa, 1988b).

De acordo com Herbst (1991), a expressão apropriada para o campo de anisotropia H_A em relações tais como as equações (I.15), (I.18) e (I.26), quando K_2 é significativa, ainda é um tanto incerta, mesmo com a tácita premissa de que a expansão convencional para a energia de anisotropia⁵ é correta. Algumas expressões alternativas para H_A foram sugeridas por alguns pesquisadores (Kronmüller, 1985; Herzer *et al.*, 1986; Hirosawa *et al.*, 1986; Martinek e Kronmüller, 1990), contudo não implicando em muito sucesso. Em parte para contornar dificuldades associadas com a inclusão de K_2 , Hirosawa, Sagawa e colaboradores estudaram sistemas nos quais K_1 domina sobre um grande intervalo de temperatura. Encontrou-se que a equação (I.26) descreve adequadamente $H_c(T)$ para ímãs PrFeB de várias composições (Hirosawa *et al.*, 1986; Sagawa e Hirosawa, 1987, 1988a, 1988b; Sagawa *et al.*, 1987a, 1987c; Hirosawa e Sagawa, 1988; Hirosawa, 1989) como ilustrado na figura I.21, e em ímãs NdFeB substituídos com cobalto (Sagawa *et al.*, 1987b; Hirosawa e Sagawa, 1988).

⁵ A expansão utilizada usualmente para a energia de anisotropia em sistema uniaxiais é dada por

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

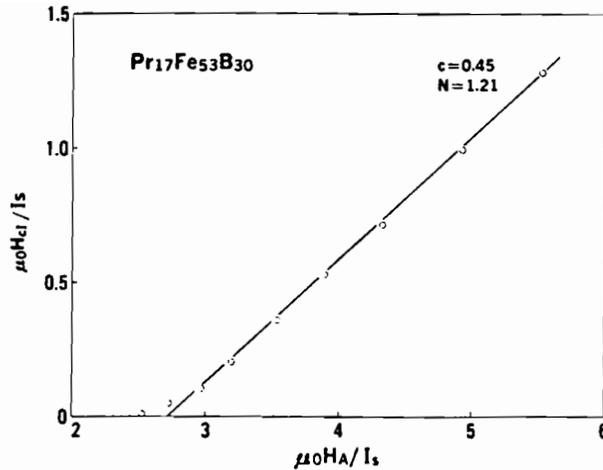


Figura I.21 - Gráfico $\mu_0 H_c / M_s$ versus $\mu_0 H_A / M_s$ para o ímã sinterizado $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ (Sagawa e Hirosawa, 1988b).

Um ponto interessante a se ressaltar foi a identificação de uma relação linear entre as constantes c e N_{eff} (que são independentes da temperatura) para algumas classes de materiais (Tang *et al.*, 1988; Hirosawa e Tsubokawa, 1990). Em um trabalho mais detalhado sobre este ponto, uma relação direta entre H_c e a microestrutura dos ímãs NdFeB sinterizados foi encontrada por Tang e colaboradores (1991). Estes autores focalizaram sua atenção na dependência de H_c com o tamanho do grão e enfatizaram que a presença de grãos de tamanho pequeno é necessária quando altos valores de H_c são desejados. Em seu modelo, Tang e colaboradores propuseram, para explicar a coercividade, uma relação empírica do tipo:

$$H_c = N_e [\alpha' H_A - N_{eff}' M_s] \quad (I.27)$$

que é similar à equação (I.26) se $N_e \alpha' = c$ e $N_e N_{eff}' = N_{eff}$. A idéia embutida na equação (I.27) é enfatizar que os pré-fatores de H_A (ou K_1) e M_s não são mutuamente independentes, mas são proporcionais um ao outro. Baseados em dados experimentais Tang e colaboradores interpretaram as constantes α' e N_{eff}' como sendo relacionadas à perfeição e aos campos desmagnetizantes de grãos isolados, respectivamente. O fator N_e depende da composição do ímã e dos

tratamentos térmicos a que o ímã é submetido. O fator N_e leva em conta que os grãos individuais interagem. Tang e colaboradores encontraram que este fator varia inversamente com o tamanho do grão.

Ramesh (1990) obteve uma relação similar à equação (I.26) via um argumento de minimização de energia e aplicou-a com sucesso a ímãs NdFeB onde se substituiu Nd por Ce e Dy.

I.3.4.D - O modelo de GIVORD e colaboradores

Givord e colaboradores têm dado considerável atenção ao salto termicamente ativado das barreiras de energia que devem ser transpostas para que ocorra a inversão da magnetização. Baseados neste fenômeno, eles explicam a dependência da magnetização com o tempo em ímãs de ferrite e de terras-raras-metal de transição. Os ímãs permanentes são sistemas magneticamente metaestáveis, onde efeitos dependentes do tempo podem ser observados. Por exemplo, se um campo inverso constante é aplicado a um ferromagneto, depois de sua saturação, observa-se que a magnetização decresce à medida em que o tempo passa, apesar do campo estar fixo. Este efeito é conhecido como "*magnetic aftereffect*" ou *viscosidade magnética*. Considerando estes fenômenos de grande interesse para o desenrolar deste trabalho, faremos a seguir uma exposição sobre as idéias que auxiliaram Givord e colaboradores no desenvolvimento de seu modelo .

Em um sistema ferromagnético que possua dois níveis de energia, correspondendo a um equilíbrio estável, separados por uma barreira de energia E (vide figura I.22), uma transição pode ocorrer sob o efeito da agitação térmica.

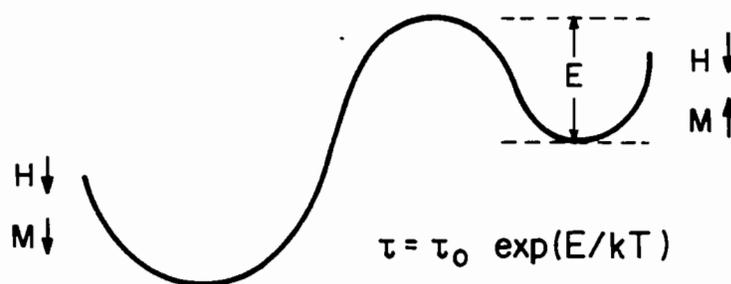


Figura I.22 - Barreira de energia E que deve ser transposta para que ocorra a inversão da magnetização.

O tempo de relaxação que caracteriza tal fenômeno (tempo para transpor a barreira de energia) é dado por uma relação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp E/kT \quad (I.28)$$

onde τ_0 é o tempo mínimo característico da transição, da ordem 10^{-10} - 10^{-12} s (Bean e Livingston, 1959; Stacey, 1960; Gaunt, 1976, 1986; Givord *et al.*, 1987a,b, 1988b). Depois de se ter percorrido um tempo t em uma medida de magnetização em função do campo H , as barreiras de energia de amplitude

$$E = kT \ln t/\tau_0 \quad (I.29)$$

são ativadas termicamente (Street e Wooley, 1949; Prejean e Souletie, 1980). No caso de um ímã, um grande número de barreiras de energia de alturas diferentes estão presentes. Pode-se assumir, em primeira aproximação, que barreiras de energia menores do que $E \approx 25kT$ são transpostas, e barreiras maiores que $25kT$ não são transpostas (Prejean e Souletie, 1980), uma vez que o tempo característico de uma medida é da ordem de 1000 s.

Seja $f(E)$ a função de distribuição associada às barreiras de energia. Quando um conjunto de barreiras de energia, cuja altura está compreendida entre E e $E + dE$, é ativado termicamente, a magnetização decresce de dM , sendo

$$dM = 2M_s f(E)dE. \quad (I.30)$$

Em (I.30), $2M_s$ é a variação na magnetização e $f(E)dE$ é o número de barreiras transpostas. Nesta relação estamos supondo que todas as barreiras de energia ativadas termicamente correspondem a uma inversão da magnetização em relação à direção inicial da magnetização de saturação. À medida em que a função de distribuição de barreiras de energia pode ser esquematizada por uma função de distribuição larga, como mostra a figura I.23, $f(E)$ é uma constante em torno de E (Street e Wooley, 1949, 1950). Baseando-se nesta condição para $f(E)$, e combinando (I.29) e (I.30) adequadamente, encontra-se um comportamento

logarítmico para a magnetização.

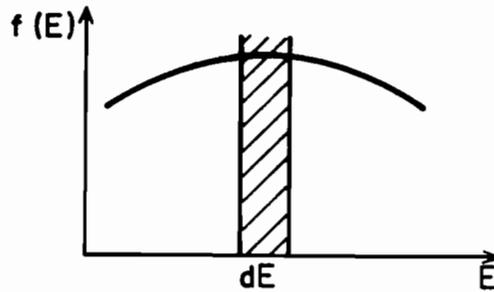


Figura I.23 - Função de distribuição larga de barreiras de energia de ativação que justifica o comportamento logarítmico da magnetização.

Este resultado auxiliou Street e Wooley a explicarem o comportamento de muitos materiais ferromagnéticos, onde verifica-se, experimentalmente, que a magnetização varia aproximadamente como o logaritmo do tempo. A magnetização segue a equação abaixo:

$$M = \text{const.} - S \ln t, \quad (\text{I.31})$$

onde S é a *viscosidade magnética* (S é uma constante para uma dada temperatura e um dado campo inverso). Tal dependência é freqüentemente observada em ímãs permanentes e em sistemas de vidros de spin (Barbier, 1954; Prejean e Souletie, 1980).

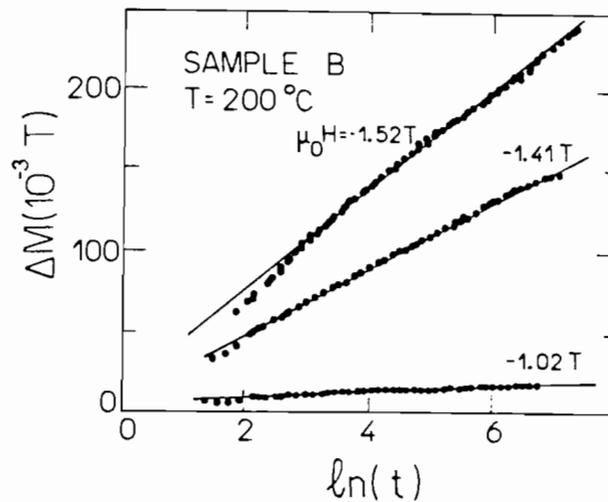


Figura I.24 - Variação na magnetização M com o tempo t de um ímã NdDyFeB para diferentes valores de campo externo (Martinez *et al.*, 1988).

Na figura I.24, pode-se observar a dependência da magnetização com o tempo, sobre o efeito de diferentes campos magnéticos aplicados, medida em um ímã NdDyFeB por Martinez e colaboradores (1988).

Na ausência de quaisquer efeitos de difusão, a diminuição da magnetização com o tempo deve ser devido à ativação térmica de domínios, ou paredes de domínio, sobre as barreiras de energia. Street e Woolley (1949) foram os primeiros a relacionar o comportamento logarítmico da magnetização com conceitos de ativação térmica. A ativação térmica é uma função do campo aplicado ao material.

Com base em (I.31), a *viscosidade magnética* S pode ser definida pela relação:

$$S = - dM/d \ln t, \quad (I.32)$$

ou utilizando, as equações (I.29) e (I.30), é possível escrever S da seguinte forma:

$$S = 2M_s f(E) kT. \quad (I.33)$$

Em uma dada temperatura, a viscosidade magnética pode ser relacionada à *susceptibilidade irreversível* χ_{irr} , deduzida da curva de histerese do material ferromagnético em questão. Assim, da equação (I.30), pode-se obter igualmente uma relação que representa a susceptibilidade magnética χ_{irr} , ou seja,

$$\chi_{irr} = dM/dH = 2M_s f(E) (\partial E/\partial H)_T. \quad (I.34)$$

onde $(\partial E/\partial H)_T$ é a derivada em relação ao campo da energia de ativação. Assim, combinando (I.33) e (I.34), obtém-se:

$$S = [kT/(\partial E/\partial H)_T] \chi_{irr}. \quad (I.35)$$

Givord e colaboradores compararam a dependência de χ_{irr} com o campo magnético aplicado à mesma dependência de S , no caso dos ímãs NdFeB. Eles confirmaram, experimentalmente, que S e χ_{irr} são proporcionais, e que tal comportamento é observado para os ímãs NdFeB

em todas as temperaturas. Esses resultados estão esquematizados na figura I.25.

Portanto, com base na equação (I.35) e em resultados experimentais, pode-se escrever que

$$S = S_v \chi_{irr} \quad (I.36)$$

onde

$$S_v = kT/(\partial E/\partial H)_T. \quad (I.37)$$

S_v independe da função de distribuição $f(E)$ e tem a dimensão de um campo magnético. S_v é a amplitude do campo de flutuação efetivo H_f na descrição de viscosidade magnética feita por Néel (1950). S_v é independente da forma da amostra, ao contrário de S e χ_{irr} .

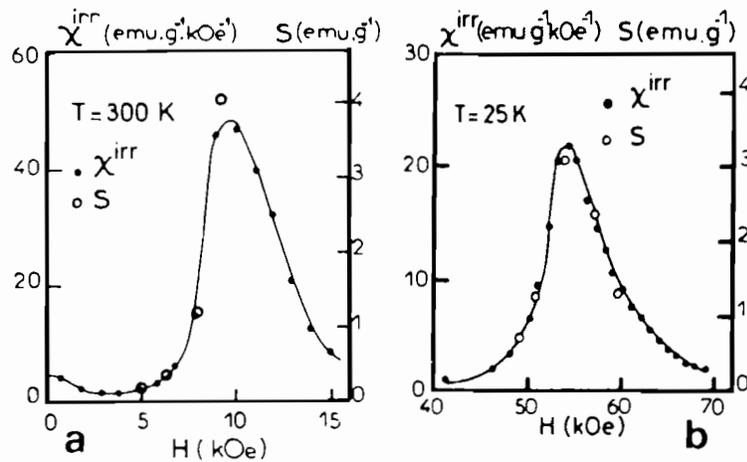


Figura I.25 - Dependência da viscosidade magnética S e da susceptibilidade irreversível χ_{irr} em relação ao campo para ímãs NdFeB em (a) $T = 300$ K e (b) $T = 25$ K (Givord *et al.*, 1987a).

Na figura I.26, está representada a dependência de S_v com a temperatura para ímãs NdFeB, obtida por Givord e colaboradores (1987a).

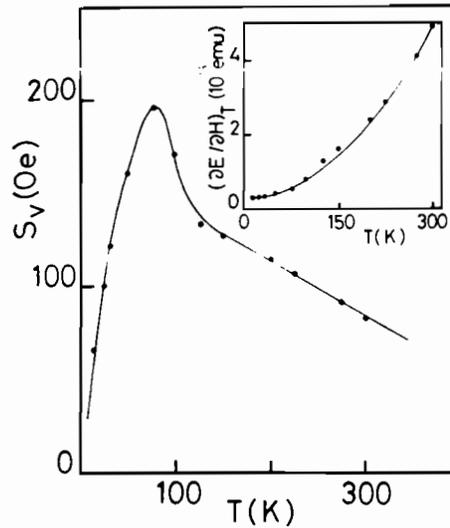


Figura I.26 - Dependência do coeficiente de viscosidade magnética S_v de um ímã NdFeB com a temperatura. No "inset": dependência de $(\partial E/\partial H)_T$ com a temperatura (Givord *et al.*, 1987a).

Com base nos conceitos desenvolvidos acima, Givord e colaboradores propuseram um modelo fenomenológico (1987a,b; 1988a,b,c) onde a inversão da magnetização requer a transposição de uma barreira de energia. A energia de barreira que governa este processo pode ser expressa como:

$$E = E_0 - H (\partial E/\partial H)_T. \quad (I.38)$$

O termo E_0 é a barreira de energia intrínseca, ela é independente do campo e está intimamente associada ao processo coercivo, enquanto o termo $H(\partial E/\partial H)$ representa a energia magnetostática dentro do *volume de ativação* v . Em mecanismos de ativação, dois parâmetros essenciais estão envolvidos, ou seja, a energia de ativação e o *volume de ativação*, onde a inversão da magnetização se inicia. Assumindo que a dependência de E é apenas devida ao termo que representa a energia dos momentos no campo, $-v \vec{M}_s \cdot \vec{H}$, então v pode ser expresso como (Néel, 1950; Gaunt, 1983):

$$v = (\partial E/\partial H)_T / M_s. \quad (I.39)$$

O volume de ativação v também pode ser determinado através de medidas do coeficiente de viscosidade magnética S_v (Wohlfarth, 1984; Gaunt, 1986; Givord *et al.*, 1987a,b, 1988a,b,c), podendo ser expresso como:

$$v = kT/S_v M_s, \quad (I.40)$$

o que está em inteira concordância com a substituição de (I.37) em (I.39).

Para obter uma equação para H_c , Givord e colaboradores (1998b) consideraram a energia necessária para inverter a magnetização através da criação de uma parede de domínio em uma amostra completamente saturada. A inversão que ocorre no volume de ativação v corresponde a transpor uma barreira de energia E sob o efeito combinado de um campo aplicado e da ativação térmica. A barreira de energia intrínseca E_o é formada pela contribuição de dois termos e pode ser escrita como:

$$E_o = E_p - N_{eff} 4\pi M_s^2 v. \quad (I.41)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade na equação (I.41) representa a energia perdida na formação da parede de domínio, cuja energia por unidade de área é γ e a área da superfície é s , ou seja:

$$E_p = \gamma s. \quad (I.42)$$

O segundo termo em (I.41) está associado com os campos desmagnetizantes, representando as interações magnetostáticas no sistema ferromagnético em questão, e N_{eff} é um fator desmagnetizante efetivo.

Assumindo que, quando o campo aplicado H atinge o valor do campo coercivo H_c , a energia de barreira pode ser expressa por:

$$E = E_o - H_c (\partial E/\partial H) \approx 25 kT, \quad (I.43)$$

e que a superfície do volume de ativação é relacionada a v através da relação:

$$s = \alpha v^{2/3}, \quad (\text{I.44})$$

onde α é uma constante, Givord e colaboradores obtiveram uma equação para H_c a partir da combinação entre (I.41), (I.42) e estas considerações. A equação para H_c pode ser escrita como:

$$H_c = \alpha \gamma / (M_s v^{1/3}) - N_{\text{eff}} 4\pi M_s - 25 S_v. \quad (\text{I.45})$$

Utilizando γ e δ em suas definições usuais, ou seja, $\gamma \approx \sqrt{AK}$ e $\delta \approx \sqrt{A/K}$ (K é a anisotropia total $K_1 + K_2$), e o fato que v é proporcional a δ^3 , é fácil mostrar que a equação (I.45), proposta por Givord e colaboradores, tem a forma da equação (I.15), proposta por Brown. Givord e colaboradores (1987a) mostraram experimentalmente que v é proporcional a δ^3 (supomos que δ foi determinado como indica Chikazumi (1964)). Este resultado está ilustrado na figura I.27.

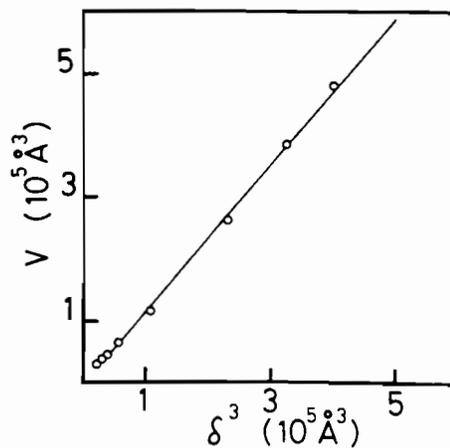


Figura I.27 - Volume de ativação v versus o cubo da espessura da parede de domínio δ para NdFeB (Givord *et al.*, 1987a).

Uma hipótese importante deste tratamento, desenvolvido por Givord e colaboradores, é que a constante de anisotropia K no volume de ativação não é reduzida em relação a seu valor na amostra como um todo. Esta hipótese é consistente com resultados obtidos em medidas realizadas à temperatura ambiente da dependência angular de H_c em ímãs

NdFeB (Givord, 1988b,c). Ela é exatamente o contrário dos argumentos utilizados por Kronmüller e colaboradores em seu modelo microestrutural.

Com este modelo, Givord e colaboradores estudaram os mecanismos de coercividade em ímãs de ferrite, SmCo_5 e NdFeB. No caso dos ímãs de NdFeB, foram estudados ímãs obtidos através de diferentes processos de fabricação (Nozières, 1990). Eles observaram experimentalmente que o tamanho do volume de ativação em todos esses sistemas é muito menor do que o tamanho das partículas magnéticas, o que está de acordo com a hipótese de que a inversão da magnetização é um processo não-coletivo que envolve a formação e a propagação de paredes de domínio (Givord *et al.*, 1991). Eles observaram que em ímãs NdFeB sinterizados, o mecanismo predominante na inversão da magnetização é a nucleação da parede de domínios, enquanto que em ímãs NdFeB obtidos via "melt-spinning" é o mecanismo de "pinning".

I.3.5 - Um método alternativo de avaliar os campos dipolares em ímãs

No caso de ímãs sinterizados, policristalinos e densos, a interação entre os grãos é um importante fator a ser levado em conta, quando examinamos o processo de inversão da magnetização do ímã como um todo. Enquanto a presença de impurezas e fases não-magnéticas nas fronteiras dos grãos, no caso dos ímãs NdFeB (Knoch *et al.*, 1990), pode prevenir uma significativa interação de troca através das fronteiras de grãos, não podemos esquecer a considerável interação magnetostática existente entre os mesmos. Dessa forma, como já discutimos anteriormente (Brown, 1945), os campos desmagnetizantes têm de ser incluídos no cálculo do campo de nucleação. Em geral, o campo de nucleação, isto é, o campo total sob o qual o grão sofre inversão da magnetização, tem duas contribuições: (i) o campo externo aplicado H_a , que é a coercividade intrínseca medida experimentalmente H_c ; e (ii) o campo desmagnetizante interno total, H_d . Assim, o campo de nucleação, pode ser escrito como nas equações (I.14) e (I.15):

$$H_n = H_a + H_d \quad \text{ou} \quad 2K/M_s = H_c + H_d.$$

Assim, o grão sofre inversão da magnetização quando o campo total é igual ou maior do que o campo de nucleação do defeito que tem o menor valor de constante de anisotropia K . Entretanto, no caso de um ímã policristalino que está sofrendo inversão da magnetização, o campo desmagnetizante muda continuamente à medida que o ímã como um todo inverte sua direção da magnetização. Este processo está representado na figura I.28.

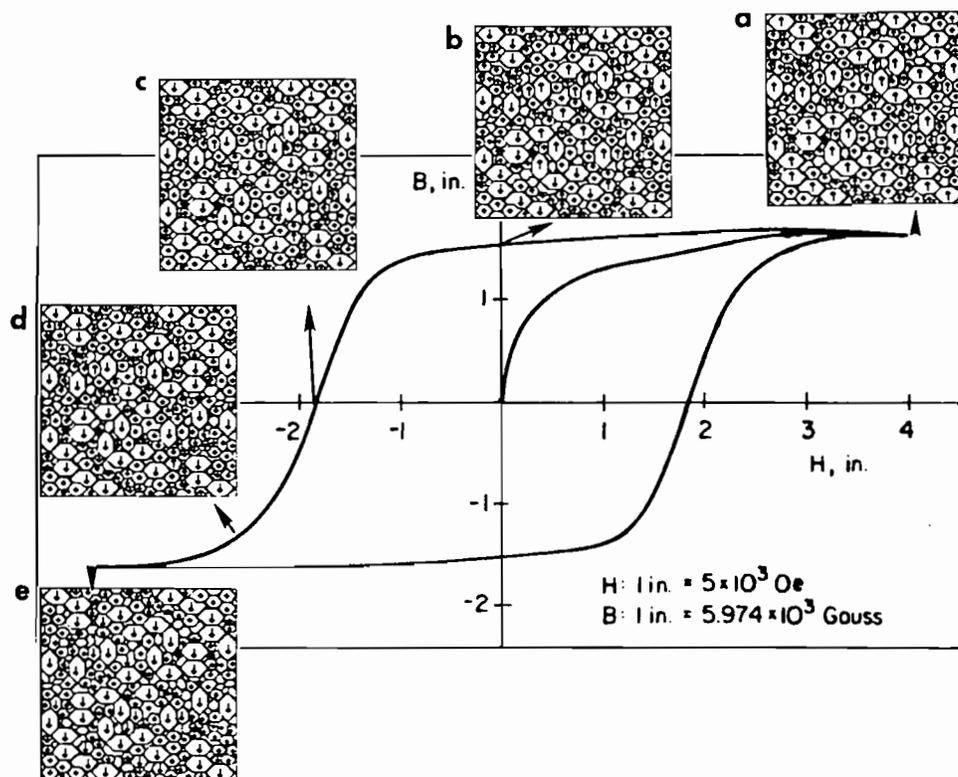


Figura I.28 - Representação esquemática dos grãos em um ímã policristalino, que está sofrendo inversão da magnetização, como uma função do campo aplicado. (a) Ímã saturado na direção do campo aplicado; (b) estado do ímã no ponto de remanência, com uma pequena fração de grãos onde a magnetização já se inverteu; (c) estado do ímã no ponto coercivo, onde a magnetização efetiva é zero; (d) estado do ímã, onde mais da metade dos grãos já inverteram sua magnetização; (e) estado do ímã em um campo aplicado muito grande, onde a magnetização de todos os grãos, com exceção de uns poucos, se inverteu (Ramesh e Srikrishna, 1988).

O campo desmagnetizante total, H_d , sobre um grão que tenha invertido sua magnetização será agora a soma de: (i) o campo desmagnetizante devido à sua própria magnetização; e (ii) o campo efetivo ou campo de Lorentz (determinado através de uma aproximação do tipo campo-médio) de todos os grãos ao seu redor que já tenham invertido a magnetização ou ainda estão por invertê-la.

I.3.5.A - Campo Auto-desmagnetizante (H_{self})

Este campo é devido à magnetização uniforme do grão em questão, que tenta desmagnetizar o grão. Ele pode ser expresso como:

$$H_{self} = - N M_s, \quad (I.46)$$

onde N é o fator desmagnetizante que depende da geometria do grão e M_s é a magnetização de saturação.

I.3.5.B - Campo desmagnetizante devido aos outros grãos (H_{env})

Este campo (também conhecido como campo de Lorentz) é aquele que existe quando o grão em questão é removido da amostra e o campo da cavidade é avaliado. Ele é dado por (Bertram e Bhatia, 1973):

$$H_{env} = - (N_{ext} - N)M, \quad (I.47)$$

onde N_{ext} é o fator desmagnetizante relacionado à forma externa da amostra. Este fator pode ser admitido **zero** ao assumirmos uma amostra longa e fina (ou seja, um cilindro longo ou uma agulha), com a magnetização ao longo do eixo principal; N é o fator desmagnetizante do grão e M é o valor instantâneo da magnetização.

I.3.5.C - Campo desmagnetizante total ($H_d = H_{self} + H_{env}$)

O campo desmagnetizante total é a soma do campo auto-desmagnetizante e do campo de Lorentz. Dessa forma, combinando (I.46) a (I.47) teremos:

$$H_d = - N (M_s - M). \quad (I.48)$$

Na figura I.28.a, apresentamos um ímã policristalino, uniformemente magnetizado inicialmente na direção do campo aplicado. O campo desmagnetizante total (ou campo dipolar total), H_d , neste caso é **zero** já que $M = M_s$. Na figura I.28.b, está representado o estado do ímã no ponto de remanência. Neste caso, uma pequena fração dos grãos (predominantemente aqueles na superfície da amostra) inverteram a magnetização. Entretanto, isto muda o campo desmagnetizante que um grão não invertido experimenta. Esta contribuição adicional será proporcional ao valor instantâneo da magnetização do ímã, M , que é uma medida do número de grãos que inverteram a magnetização. Assim, o campo desmagnetizante efetivo em qualquer ponto sobre a curva de histerese é igual a $-N(M_s - M)$. À medida que a magnitude do campo externo aumenta, o campo desmagnetizante efetivo em um grão que ainda não inverteu a magnetização aumenta. Por exemplo, no ponto coercivo (vide figura I.28.c) o valor instantâneo da magnetização é **zero** ($M = 0$), e portanto o campo desmagnetizante total efetivo é igual a $-NM_s$. No caso extremo, onde praticamente todos os grãos inverteram a magnetização (ou seja, em campos negativos muito grandes), o campo desmagnetizante total efetivo é igual a $-N[M_s - (-M_s)]$, ou seja, $-2NM_s$ (vide figura I.28.e).

I.3.6 - Dependência angular de H_c em ímãs NdFeB: suporte ao modelo de Givord e colaboradores

Uma outra maneira para entender a inversão da magnetização em ímãs permanentes é considerar o problema da dependência angular do campo coercivo. Este assunto é bastante complicado e difícil de entender. Enquanto todos os modelos propostos para descrever a coercividade prevêem o mesmo comportamento para a curva $H_c(T)$, o comportamento para $H_c(\theta)$ é bem diferente de modelo para modelo. É dessa forma que o estudo de $H_c(\theta)$ se torna uma importante ferramenta na identificação dos mecanismos de coercividade responsáveis pelos processos de inversão da magnetização nos diferentes sistemas magnéticos.

Alguns comportamentos limite podem ser considerados. Segundo o modelo de Stoner e Wohlfarth (1948), onde H_c é igual a H_A , H_c decresce à medida em que θ cresce de 0 a $\pi/4$ e retorna a seu valor original em $\theta = \pi/2$. Todavia, quando $H_c \ll H_A$, observou-se em alguns sistemas magnéticos (Becker, 1971; Ratnam e Buessem, 1972) que o campo coercivo de um monocristal obedece a lei de Kondorsky (1940), dada pela equação:

$$H_c \approx 1/\cos\theta. \quad (I.49)$$

A lei $1/\cos\theta$ pode ser interpretada considerando-se que a coercividade é determinada pelo aprisionamento de paredes nas vizinhanças da superfície dos grãos (Reich *et al.*, 1965; Livingston e Martin, 1977). Os comportamentos segundo o modelo de Stoner e Wohlfarth e segundo a lei $1/\cos\theta$ estão ilustrados na figura I.29.

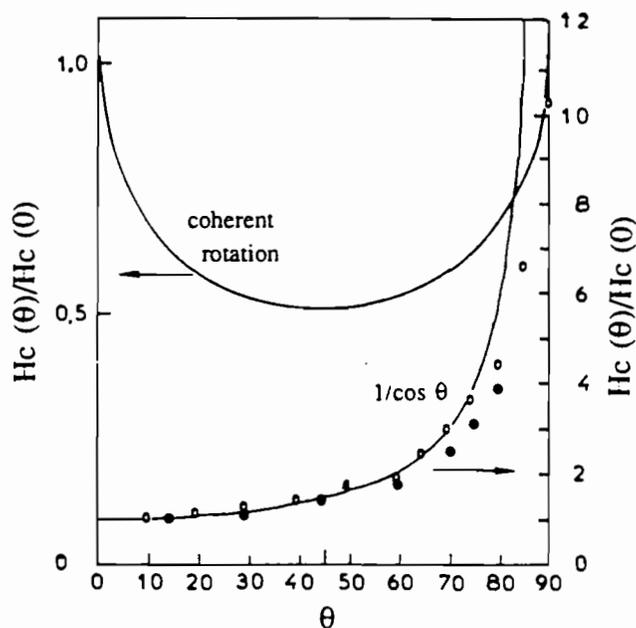


Figura I.29 - A variação angular da coercividade segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth e de acordo com a lei $1/\cos\theta$, comparada a resultados experimentais em $GdCo_5$ (●) (Becker, 1971) e em monocristais de ferrite de bário (○) (Ratnam e Buessem, 1972).

Givord e colaboradores (1988b,c), mostraram que, à temperatura ambiente, o comportamento do tipo $1/\cos\theta$ também ocorre em ímãs de ferrite, SmCo_5 e NdFeB (vide figura I.30). Este resultado dá suporte ao modelo fenomenológico de Givord e colaboradores, pois apoia a hipótese do mesmo segundo a qual o campo de anisotropia H_A não tem seu valor reduzido no volume de ativação. Aparentemente, estes resultados contrariam a hipótese de Kronmüller e colaboradores de que a anisotropia é reduzida na região onde ocorre a inversão da magnetização.

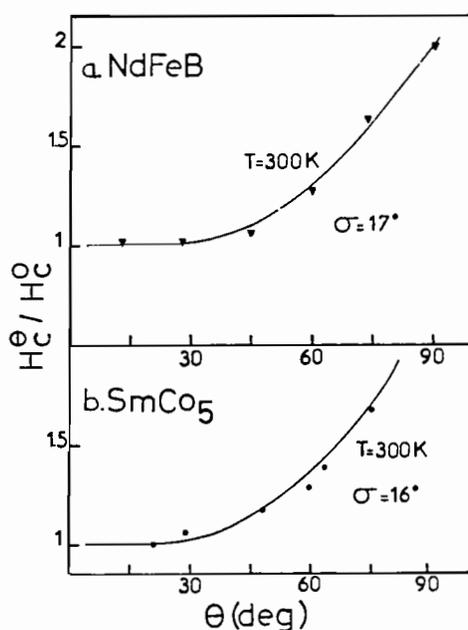


Figura I.30 - Dependência angular do campo coercivo medida em $T = 300\text{K}$ para os ímãs (a) NdFeB e (b) SmCo_5 (Givord et al., 1988c).

Neste trabalho, também vamos estudar a dependência angular de H_c em ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}$; $x = 8, 30$) em diferentes temperaturas. Procuramos assim um suporte para os resultados a serem obtidos com o modelo fenomenológico de Givord e colaboradores.

Para se fazer este estudo faz-se necessário a apresentação de algumas considerações e modelos que tentam explicar a dependência angular de H_c , para diferentes mecanismos de inversão da magnetização.

Primeiramente, consideraremos a dependência angular do campo coercivo em monocristais e em seguida em ímãs. Para calcular a dependência angular do campo coercivo em ímãs, assume-se que os mesmos sejam formados por um conjunto de grãos independentes⁶. A dependência angular do campo coercivo em um grão $h_c(\theta_{cH})$, onde θ_{cH} é o ângulo entre o campo aplicado H e o eixo c do grão, será calculada para diferentes mecanismos. Daí então, por convolução com a função distribuição de orientações dos grãos, $H_c(\theta)$ é obtida, onde θ é o ângulo entre o campo aplicado e o eixo de orientação do ímã, como ilustrado na figura I.31.

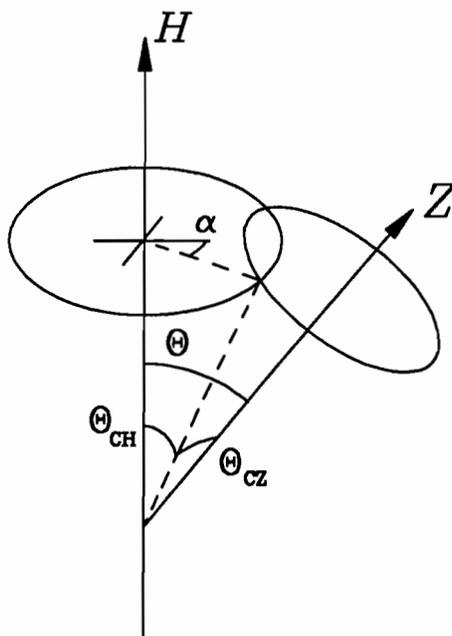


Figura I.31 - Esquema de definição dos ângulos envolvidos nos cálculos e no procedimento experimental (Givord *et al.*, 1988c).

⁶ Em ímãs sinterizados, existem outras fases entre os grãos que até podem ser fases magnéticas. Dessa forma, os domínios magnéticos em geral não se estendem além de cada grão. Isto quer dizer que as interações de troca entre momentos magnéticos nos diferentes grãos podem ser desprezadas e a inversão da magnetização pode ser estudada em cada grão separadamente.

I.3.6.A - Dependência angular do campo coercivo h_c em monocristais

A dependência angular de h_c em monocristais foi estudada para diferentes casos onde diferentes mecanismos de inversão da magnetização são considerados. Mais especificamente, os casos são classificados de acordo com a relação entre o campo coercivo h_c e H_A .

A.1) Rotação coerente (situação em que $h_c = H_A$)

Seja $h_c(0)$ o campo coercivo medido em um pequeno grão⁷, caracterizado pelo campo de anisotropia $H_A = 2K_1/M_s$, ao longo da direção antiparalela ao eixo de fácil magnetização c . Em um campo aplicado que faz um ângulo θ_{cH} com o eixo c , o valor do campo coercivo é $h_c(\theta_{cH})$. A dependência angular do campo coercivo é representada pela função $g(\theta_{cH})$:

$$h_c(\theta_{cH}) = h_c(0) g(\theta_{cH}). \quad (I.50)$$

Para um pequeno monocristal no qual a inversão da magnetização ocorre via rotação coerente (e portanto, $h_c(0) = H_A$), a função $g(\theta_{cH})$ foi calculada por Stoner e Wohlfarth (1948):

$$g(\theta_{cH}) = \frac{1}{\left[\sin^{2/3}\theta_{cH} + \cos^{2/3}\theta_{cH} \right]^{3/2}} \quad (I.51)$$

À medida que θ_{cH} varia entre 0 e $\pi/2$, o campo coercivo decresce de H_A para $H_A/2$ em $\pi/4$, e aumenta novamente para o valor inicial. Este comportamento é novamente ilustrado na figura I.32.

A.2) Nucleação de uma parede em um pequeno volume

onde o campo de anisotropia é reduzido

Como nos materiais reais, em geral, h_c é menor do que H_A , alguns autores supõem que a inversão da magnetização inicialmente ocorre em um pequeno volume v (o volume de ativação) do sistema no

⁷Neste trabalho, os termos *monocristal* e *grão* muitas vezes serão confundidos uma vez que no caso dos ímãs RFeB, a dimensão característica para um monocristal é em torno de 40 μm , e para um grão é da ordem de 10 μm ou menor. Assim sendo, um grão de NdFeB é sempre um monocristal.

qual a anisotropia é supostamente reduzida. Em outras palavras, seja K a constante de anisotropia do grão como um todo e K' a constante de anisotropia do pequeno volume v , então K' é menor que K . Devido às interações de troca dos momentos em v com os outros momentos no restante do grão, a inversão da magnetização se estende por todo o grão. Elbaz e colaboradores (1991) determinaram a dependência de $H_c(\theta)$ em v e no restante do grão supondo a ocorrência de rotação coerente dos momentos (modelo de Stoner-Wohlfarth). Para uma constante de anisotropia no volume v , $K' = K/10$, estes autores obtiveram a dependência angular para $h_c(\theta_{cH})$ também apresentada na figura I.32. Até $\theta_{cH} = \pi/4$, esta dependência é essencialmente a mesma da dependência calculada no caso em que o mecanismo predominante é a rotação coerente, mas para ângulos maiores, os valores de h_c tendem a serem maiores do que o previsto por Stoner e Wohlfarth (1945).

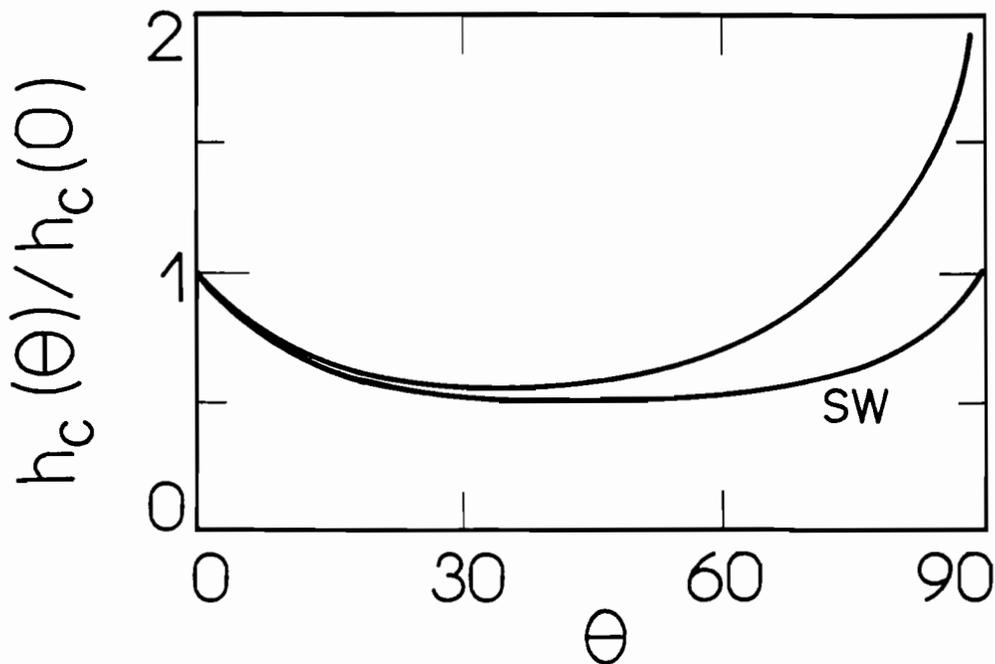


Figura I.32 - Dependência angular normalizada do campo coercivo $h_c(\theta)/h_c(0)$ versus o ângulo θ calculada para um monocristal assumindo o comportamento de Stoner e Wohlfarth e considerando a nucleação de uma parede de domínio (Elbaz *et al.*, 1991).

A.3) Aprisionamento da parede de domínio na fronteira de grão

A.3.1) sistema onde $h_c \ll H_A$:

Se $h_c \ll H_A$ não ocorre rotação dos momentos e a propagação da parede de domínio é determinada, em primeira aproximação, pela projeção do campo H ao longo do eixo c . $h_c(\theta_{cH})$ segue uma dependência do tipo $1/\cos\theta_{cH}$.

Para um sistema com estas características, a energia no estado inicial devido a um campo magnético aplicado H pode ser escrita como:

$$E_i = MH \cos\theta_{cH} s x_i + \gamma_i s \quad (I.52)$$

e no estado final:

$$E_f = -MH \cos\theta_{cH} s x_f + \gamma_f s \quad (I.53)$$

sendo s a área da parede de domínio, x_i e x_f as posições inicial e final da parede (vide figura I.33), respectivamente, e γ_i e γ_f as energias inicial e final da parede.

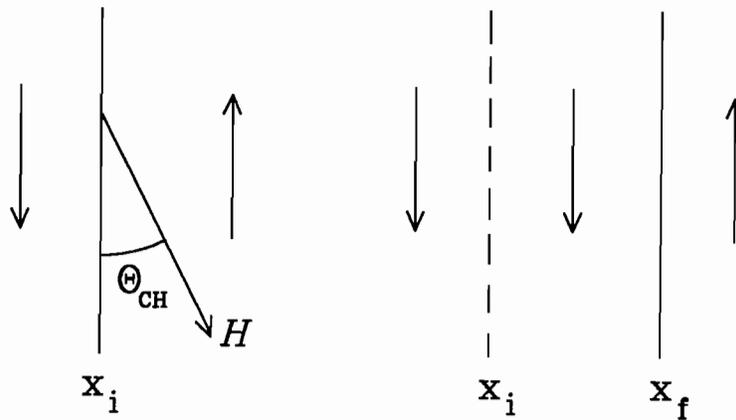


Figura I.33 - Sistema onde $h_c \ll H_A$: posições inicial (x_i) e final (x_f) da parede de domínio.

De forma bem simplificada podemos dizer que a força exercida

por unidade de área da parede é

$$p = \frac{1}{s} \frac{dE}{dx} = -2MH \cos\theta_{cH} + \frac{d\gamma}{dx} \quad (I.54)$$

e que o campo coercivo é o campo para o qual essa força se anula, ou seja:

$$h_c(\theta_{cH}) = \frac{\frac{d\gamma}{dx}}{2M \cos\theta_{cH}} \quad (I.55)$$

onde fica explícita a dependência de h_c com $1/\cos\theta_{cH}$. Para um grão, essa dependência é apresentada na figura I.34.

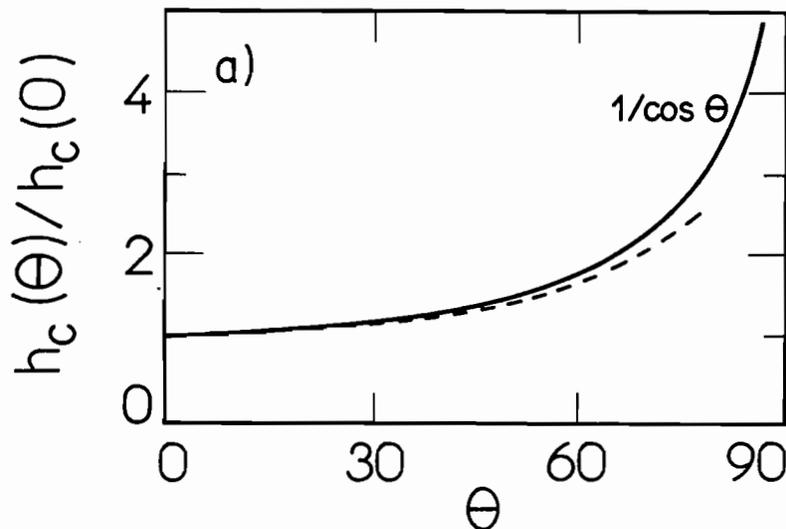


Figura I.34 - Dependência angular normalizada do campo coercivo $h_c(\theta)/h_c(0)$ versus o ângulo θ calculada para um monocristal assumindo o comportamento $1/\cos\theta$ (curva cheia) e permitindo a rotação dos momentos (curva tracejada) (Elbaz *et al.*, 1991).

A.3.2) sistema onde h_c é uma fração considerável de H_A :

Nos sistemas em que h_c começa a ser uma fração considerável de H_A , os momentos em ambas as extremidades da parede de domínio rodam em direção ao campo aplicado. Sejam θ_i e θ_f os ângulos de equilíbrio com relação ao eixo c e θ_{\perp} o ângulo dos momentos na parede com relação

à normal da parede (Morrish, 1965), como ilustrado nas figuras I.35.a e I.35.b.

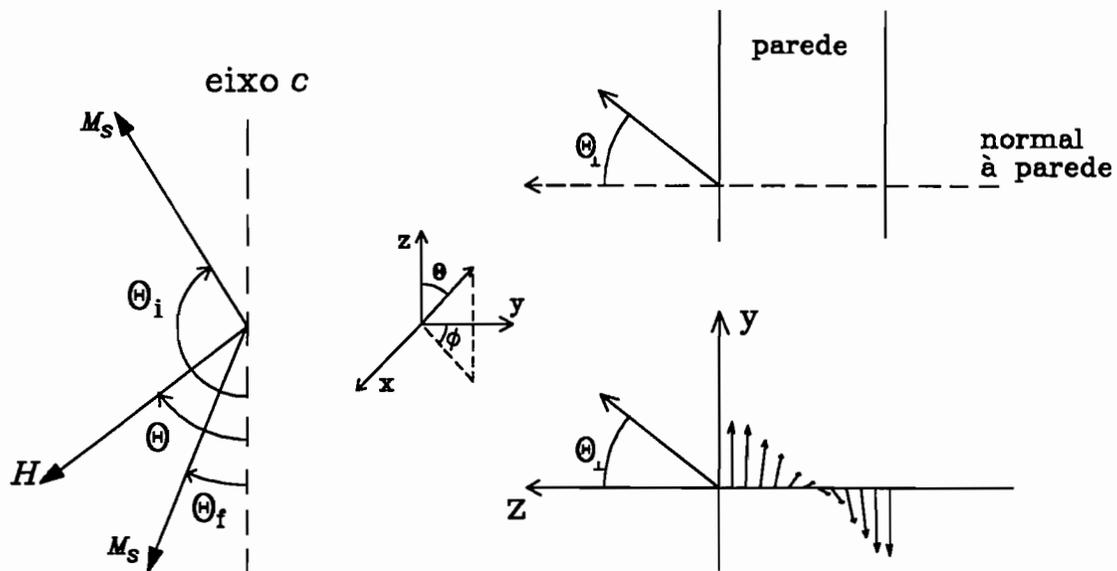


Figura I.35 - (a) Definição dos ângulos θ , θ_i e θ_f ; (b) definição do ângulo θ_{\perp} (a normal à parede é o eixo z do sistema de coordenadas).

A energia inicial do sistema ao qual foi aplicado um campo magnético pode ser escrita como:

$$E_i = K \sin^2 \theta_i s x_i - MH \cos(\theta_i - \theta) s x_i + \gamma_i \sin^2 \theta_{\perp} s \quad (I.56)$$

e no estado final:

$$E_f = K \sin^2 \theta_f s x_f - MH \cos(\theta_f - \theta) s x_f + \gamma_f \sin^2 \theta_{\perp} s. \quad (I.57)$$

O termo $\sin^2 \theta_{\perp}$ faz parte da expressão mais geral para a energia de parede E_{wall}^8 .

Agora procedendo de forma análoga à da situação A.3.1, vamos

⁸Um desenvolvimento detalhado do surgimento e contribuição do termo $\sin^2 \theta_{\perp}$ pode ser encontrada em "The Physical Principles of Magnetism" por Allan H. Morrish (cap.7 - pag.368-372).

determinar a força exercida por unidade de área da parede, ou seja:

$$p = K(\sin^2\theta_f - \sin^2\theta_1) - MH[\cos(\theta_f - \theta) - \cos(\theta_1 - \theta)] + \frac{d\gamma}{dx} \sin^2\theta_{\perp} \quad (I.58)$$

Quando essa força se anula obtemos o campo coercivo pela expressão:

$$h_c = \frac{K(\sin^2\theta_f - \sin^2\theta_1) + \frac{d\gamma}{dx} \sin^2\theta_{\perp}}{M[\cos(\theta_f - \theta) - \cos(\theta_1 - \theta)]} \quad (I.59)$$

Para a situação em que $\theta = 0$, $\theta_1 = \pi$, $\theta_f = 0$ e $\theta_{\perp} = \pi/2$ (parede de 180°) temos o mesmo resultado da seção A.3.1:

$$h_c^o = \frac{\frac{d\gamma}{dx}}{2M} \quad (I.60)$$

e além disso: $H_A = 2K/M$ (I.61). Assim, usando (I.60) e (I.61) em (I.59) teremos:

$$h_c = \frac{H_A(\sin^2\theta_f - \sin^2\theta_1) + 4h_c^o \sin^2\theta_{\perp}}{2[\cos(\theta_f - \theta) - \cos(\theta_1 - \theta)]} \quad (I.62)$$

Assumindo H_A e h_c^o conhecidos, θ_1 e θ_f podem ser avaliados e $\cos\theta_{\perp} = H/H_A$ (para $H/H_A \ll 1$, $\theta_1 = \pi$, $\theta_f = 0$ e $\theta_{\perp} = \pi/2$). Um cálculo típico para H/H_A é apresentado na figura I.34. A dependência angular de h_c não é tão acentuada, em particular em ângulos maiores, quanto àquela calculada no caso A.3.1 onde a rotação dos momentos em relação a seus eixos fáceis pode ser desprezada. De forma mais geral, uma dependência angular parecida para h_c é obtida em outros casos onde a coercividade é determinada pela propagação de uma parede de domínio.

I.3.6.B - Dependência angular do campo coercivo H_c em ímãs

Consideremos agora a dependência angular do campo coercivo

em ímãs permanentes. Para efetuar este estudo assume-se para um ímã sinterizado uma distribuição de orientações dos grãos do tipo Gaussiana com largura σ (Givord *et al.*, 1985, 1988c). Sendo θ_{cH} o ângulo entre o campo aplicado H e o eixo c do grão, para cada θ (ângulo entre o campo aplicado H e o eixo de orientação z do ímã, como esquematizado na figura I.31), Givord e colaboradores (1988c) calcularam a proporção de grãos $N_{\theta}(\theta_{cH}) d\theta_{cH}$ no ângulo θ_{cH} em relação ao campo H .

Para calcular o campo coercivo H_c é necessário considerar o efeito de um campo H sobre o sistema. Assim, quando H é aplicado a um certo ângulo θ , os grãos podem ser separados em dois tipos de acordo com seu diferente comportamento:

(i) grãos que invertem sua magnetização com a aplicação de H ;

(ii) grãos que não invertem sua magnetização com a aplicação de H . Estes podem ser divididos em dois tipos: aqueles cujo θ_{cH} é maior do que $\pi/2$ e que nunca se invertem, ainda que estando no mesmo sentido que o campo, e aqueles cujo θ_{cH} é menor do que $\pi/2$ e que se invertem em campos mais altos.

Assumindo que todos os grãos têm o mesmo h_c , a susceptibilidade irreversível χ_{irr} medida ao longo do campo H foi deduzida por Givord e colaboradores (Givord *et al.*, 1988c; Tenaud, 1988) e pode ser expressa por:

$$\chi_{irr} = 2M_s \cos\theta_{cH} N_{\theta}(\theta_{cH}) / (dh_c / d\theta_{cH}), \quad (I.63)$$

onde $\theta_{cH} = \arccos(h_c^0/H)$. Para cada θ , o campo coercivo associado H_c é definido como o campo que corresponde ao máximo de χ_{irr} . Ele está associado com o maior número de grãos invertendo sua magnetização em relação ao campo. O valor θ_{cH}^{max} para o qual χ_{irr} é máximo nos diz quais grãos estão envolvidos na inversão da magnetização em $H = H_c$. Assim, temos:

$$H_c = h_c(\theta_{cH}^{max}). \quad (I.64)$$

A partir da equação (I.63), pode-se notar que a dependência angular de H_c nos ímãs está intimamente ligada à dependência angular de h_c nos monocristais. Na equação para χ_{irr} , o termo $dh_c/d\theta_{cH}$ se refere ao campo coercivo nos monocristais. Assim, para calcular a dependência angular de H_c nos ímãs é preciso considerar os resultados obtidos para os diferentes casos apresentados na seção I.3.5.A, onde estudamos a dependência de h_c em monocristais. Considerando $\sigma = 16^\circ$ (Tenaud, 1988), os dois primeiros modelos considerados para a inversão da magnetização (rotação coerente e nucleação de uma parede em v onde H_A é reduzido) levam a um comportamento aproximadamente idêntico onde praticamente não há dependência de H_c com θ (vide figura I.36). No caso em que $h_c \approx 1/\cos\theta$, um aumento de H_c com θ de aproximadamente um fator 2,2 é obtido como apresentado por Givord e colaboradores em seu trabalho (1988c). Se uma certa rotação de momentos é levada em conta, o aumento de H_c com θ não é tão acentuado: ele atinge um fator 1,85 no caso tratado numericamente (vide figura I.36) (Elbaz *et al.*, 1991).

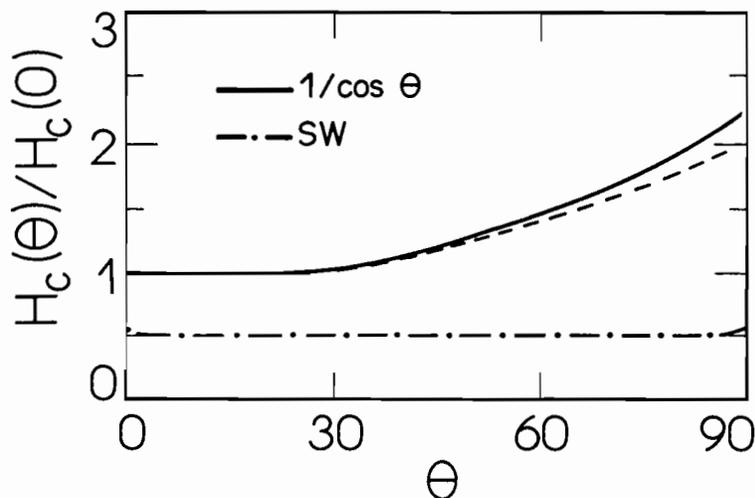


Figura I.36 - $H_c(\theta)/H_c(0)$ versus o ângulo θ calculada para um ímã com distribuição de grãos $\sigma = 16^\circ$, assumindo o comportamento $1/\cos\theta$ (curva cheia), permitindo a rotação dos momentos (curva tracejada) e considerando rotação coerente dos momentos (Elbaz *et al.*, 1991).

I.3.6.C - Aparente contradição entre o modelo fenomenológico de Givord e os modelos propostos para a dependência angular do campo coercivo em monocristais

Uma vez que no modelo fenomenológico de Givord e colaboradores considera-se que a constante de anisotropia K no volume de ativação não é reduzida em relação a seu valor na amostra como um todo, isto gera uma aparente contradição com os modelos propostos para explicar a dependência angular em monocristais e conseqüentemente nos ímãs. Mais especificamente, esta contradição pode ser levantada nos modelos onde o mecanismo de inversão da magnetização considerado é o aprisionamento da parede de domínio na fronteira do grão. Nestes modelos, apresentados na seção A.3), a origem do termo $\frac{d\gamma}{dx}$ é difícil de entender. Como γ depende de K , então se K não varia o termo $\frac{d\gamma}{dx}$ equivaleria a zero, e a dependência angular do campo coercivo não apresentaria o comportamento $1/\cos\theta$, que é confirmado experimentalmente.

Considerando a definição usual para γ , $\gamma \approx \sqrt{A K}$, uma possível explicação com a qual evita-se esta contradição seria supor que a variação em γ é devida a uma variação em A , ou seja, quem estaria variando no volume de ativação seria a energia de troca. Dessa forma, a hipótese feita por Givord e colaboradores de que a energia de anisotropia é constante em v estaria preservada.

Caso a variação $\frac{d\gamma}{dx}$ se deva realmente a uma variação em K , o modelo mais adequado seria o modelo microestrutural de Kronmüller e colaboradores, que considera que a anisotropia na superfície do grão (onde se encontram os defeitos) é menor do que na amostra como um todo. Assim, qualquer que fosse a expressão utilizada para determinar γ , o termo $\frac{d\gamma}{dx}$ seria diferente de zero e a dependência $1/\cos\theta$ estaria garantida.

A origem do termo $\frac{d\gamma}{dx}$ é um ponto intrigante que requer um maior aprofundamento neste assunto em estudos futuros.

CAPÍTULO II - OS ÍMÃS $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30)

Em 1983, pesquisadores da Sumitomo Special Metals Co. (Sagawa *et al.*, 1984a) propuseram $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ como a composição ideal para os ímãs NdFeB, e a técnica de *metalurgia do pó* como processo de fabricação mais adequado. Contudo, ligas com diferentes composições químicas e diferentes processos de fabricação têm sido estudados e propostos, uma vez que as propriedades magnéticas dos ímãs RFeB apresentam uma crítica dependência em relação à composição química e ao processo de obtenção. A seguir, daremos uma rápida visão da técnica de metalurgia do pó — processo de fabricação mais utilizado para a obtenção dos ímãs RFeB — e apresentaremos uma pequena discussão sobre a relação entre a composição química da liga e as fases presentes nestes ímãs.

Metalurgia do pó - ímãs sinterizados

O processo de fabricação mais empregado na obtenção dos ímãs RFeB (bem como ferrites e $SmCo_5$) é o processo que utiliza a *técnica de metalurgia do pó*. Os *ímãs sinterizados* — ímãs comercialmente consagrados — são obtidos através desta técnica. Na figura II.1 está representado um esquema simplificado do processo de obtenção de um ímã sinterizado.

A primeira etapa, compreende a *preparação* da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, que é obtida através de redução calciotérmica ou da fusão dos elementos puros em um forno de arco voltaico ou de indução (Ormerod, 1984). Na segunda etapa, efetua-se a *moagem* da liga¹, onde o essencial é reduzir o material em partículas monocristalinas da ordem de 3 μm . Esta operação é efetuada com a liga imersa em solvente orgânico (acetona, freon, ciclohexano, tolueno, água, etc...) devido à grande reatividade do pó resultante ao oxigênio. A terceira etapa, compreende a *orientação* e a *compactação do pó*. O objetivo principal

¹A moagem pode ser efetuada através de um moinho de bolas, atritor, de disco ou do tipo que utiliza jatos de gás ("jet-milling"), ou ainda via decrepitação por hidrogênio (Fruchart *et al.*, 1985; Harris, 1987).

da orientação do pó é a maximização da *magnetização remanente* M_r ($B_r = 4\pi M_r$), uma vez que o produto energético $(BH)_{\max}$ será maior quanto maior for M_r . M_r/M_s é uma medida do grau de orientação do ímã. Quanto à compactação, o objetivo principal é aumentar ao máximo a densidade do pó, servindo como etapa auxiliar à sinterização.

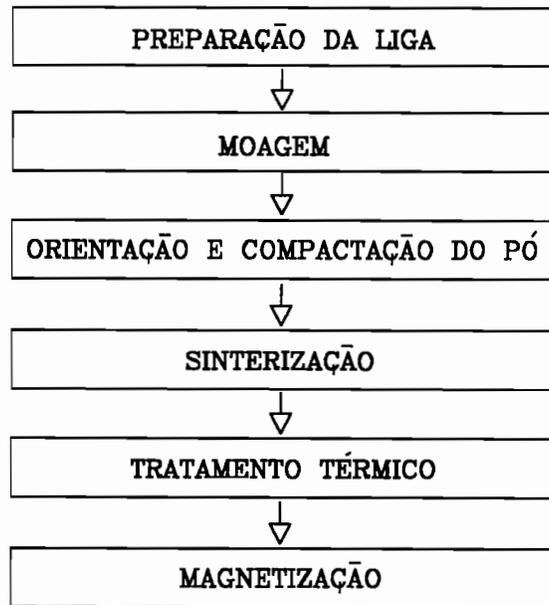


Figura II.1 - Esquema simplificado de um dos processos de obtenção dos ímãs RFeB.

A *sinterização* é a penúltima e mais importante etapa a que é submetido o pó compactado. Ela é efetuada em temperaturas em torno de 1080 a 1120°C, em atmosfera de argônio ou vácuo, em geral durante 1 hora, seguida de resfriamento rápido até a temperatura ambiente. A sinterização promove um aumento da resistência mecânica do pó compactado, e mais importante permite aumentar a densidade de empacotamento dos grãos do ímã (podendo atingir até 99% da densidade teórica) e auxilia no desenvolvimento da coercividade via mudanças microestruturais. Na temperatura em que se realiza a sinterização, um líquido rico em Nd (cuja composição é aproximadamente $Nd_{80}Fe_{15}B_5$) tende a envolver os grãos de $Nd_2Fe_{14}B$ (ϕ). A presença deste líquido facilita a eliminação de defeitos nos contornos dos grãos de ϕ , e também limita o crescimento e a coalescência destes grãos em altas

temperaturas (Stadelmaier *et al.*, 1984; Sagawa *et al.*, 1987d). Do ponto de vista do desenvolvimento da coercividade, este líquido — que se transforma na "fase rica em Nd" após o resfriamento à temperatura ambiente — é o responsável pelo isolamento magnético entre os grãos de ϕ e conseqüente aumento da coercividade. A presença deste líquido rico em Nd é uma das justificativas para a escolha da composição inicial da liga ser $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ — composição mais rica em terras-raras do que a composição estequiométrica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Sagawa *et al.*, 1984a).

A última etapa do processo de fabricação, compreende o tratamento térmico pós-sinterização que, segundo Sagawa e colaboradores (1984a), permite elevar a coercividade ao seu valor máximo. Como ilustrado na figura II.2, a temperatura de tratamento térmico na qual se desenvolve a máxima coercividade nos ímãs NdFeB está entre 600 e 620°C. Muitos pesquisadores apresentaram diferentes explicações para o aumento da coercividade devido ao tratamento térmico pós-sinterização. Uma discussão mais detalhada deste assunto será apresentada no capítulo III deste trabalho — sobre fases intergranulares —, onde também apresentaremos a nossa versão para os efeitos benéficos deste tratamento térmico.

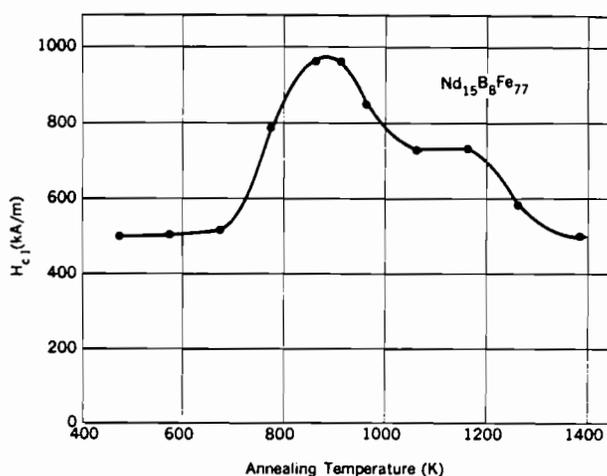


Figura II.2 - Variação do campo coercivo H_c com a temperatura do tratamento térmico pós-sinterização para um ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ (Sagawa *et al.*, 1984a).

**Composição química e fases dos ímãs RFeB -
Importância do diagrama de fases**

Para melhorar as propriedades dos ímãs RFeB, especialmente o campo coercivo H_c em altas temperaturas, um conhecimento mais detalhado das relações entre as fases na liga faz-se necessário. Isto só é possível através do estudo detalhado do diagrama de fases do material. Na figura II.3, apresentamos um esquema de fases do diagrama de fases do sistema ternário Nd-Fe-B (Buschow, 1991) onde é possível identificar as fases normalmente presentes nos ímãs, a saber:

(i) a fase $Nd_2Fe_{14}B$, comumente chamada fase ϕ , é a fase magneticamente dura dos ímãs NdFeB ($T_c = 312^\circ C$);

(ii) a fase $Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ ($\epsilon \approx 0,1$), comumente chamada fase η , é a fase rica em boro que se encontra na região intergranular de ϕ ($T_c = 15 K = -258^\circ C$ (Rechenberg *et al.*, 1986));

(iii) a fase rica em Nd — produto do líquido presente durante a sinterização de composição química aproximadamente $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ — que compreende Nd puro, óxidos de Nd e poros.

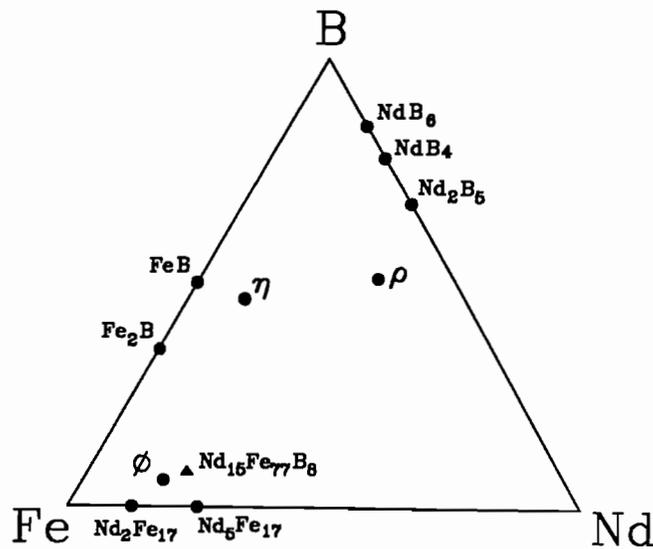


Figura II.3 - Esquema de fases do diagrama de fases do sistema ternário Nd-Fe-B (Buschow, 1991).

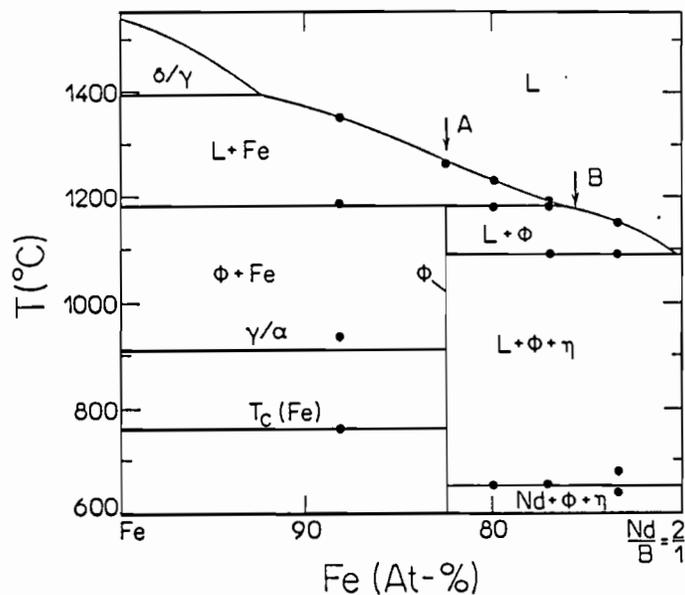


Figura II.4 - Secção vertical do diagrama de fases do sistema ternário Nd-Fe-B (Schneider et al., 1987a,b).

Na figura II.4 apresentamos uma secção vertical do sistema ternário NdFeB onde a razão entre Nd e B é fixa (Nd:B = 2:1) e a percentagem de Fe é variável (Schneider et al., 1987a,b). Através desta figura podemos entender a formação da fase ϕ a partir do resfriamento do líquido L. A seta A indica a percentagem de Fe correspondente à fase ϕ . Da figura podemos ver que, para composições muito próximas à composição de ϕ , a primeira fase a se cristalizar é Fe- γ , de forma que teremos Fe- γ coexistindo com o líquido L. À medida que a temperatura diminui, a fase ϕ se forma através de uma reação peritética, $L + \text{Fe-}\gamma \rightarrow \phi$. No entanto, as reações de caráter peritético freqüentemente não se completam, devido ao aprisionamento da fase sólida inicial (neste caso Fe- γ) pela nova fase sólida formada (neste caso ϕ), isolando-a do líquido. O prosseguimento da reação exige a difusão, em contra-corrente, dos átomos de Fe, Nd e B através da fase ϕ . Entretanto, a velocidade de difusão dos átomos é pequena, o que faz com que a reação não se complete e continue restando uma certa quantidade da fase Fe- γ , que com o resfriamento se transforma em Fe- α .

A necessidade de evitar a presença da fase Fe- α no ímã é uma

outra justificativa para a escolha da composição inicial da liga ser $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ (Sagawa *et al.*, 1984a), ao invés de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A porcentagem de Fe presente nesta composição corresponde à indicada pela seta **B** na figura II.4². Assim, quando a composição inicial é $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, podemos ver, na figura II.4, que a fase ϕ se forma apenas a partir do líquido L , $L \rightarrow \phi$, e não a partir de uma reação de caráter peritético. Portanto, a fase ϕ é a primeira fase sólida a se formar coexistindo com o líquido L . Com a diminuição da temperatura, a solidificação prossegue passando em seguida pela reação $L \rightarrow \phi + \eta$, ou seja, neste campo coexistem as fases ϕ , η e o líquido L que ainda não se esgotou. Schneider e colaboradores (1987a,b) afirmam que a solidificação se completa através da reação eutética $L \rightarrow \phi + \eta + \text{Nd}$, invariante, a 650°C, sendo que abaixo desta temperatura, teremos apenas as fases sólidas ϕ , η e Nd. Por outro lado, Landgraf e colaboradores (1991a) propuseram uma outra seqüência final de solidificação, na qual a reação final do sistema é uma reação eutética binária $L \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$, invariante, a 690°C.

Os ímãs RFeB estudados neste trabalho

Além dos ímãs com composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, Sagawa, Hirosawa e colaboradores produziram os ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ (R = Nd, Pr) com o objetivo de estudar os mecanismos de coercividade em ímãs NdFeB sinterizados. Quando $x = 8$, estes ímãs possuem composição aproximada aos ímãs comerciais, cuja composição é $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Entretanto, para valores maiores de x , grãos da fase não-magnética η ($\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$) se formam entre os grãos da fase magnética ϕ ($\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), modificando as interações intergranulares. Estes ímãs ricos em boro (também chamados *ímãs diluídos*) possuem maiores valores de H_c , contudo menores valores de magnetização de saturação M_s . Sagawa, Hirosawa e colaboradores estudaram extensivamente estes ímãs à luz de seu modelo de coercividade, bem como forneceram estes ímãs para Kronmüller e

²Alertamos que a composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ não está contida na secção vertical da figura II.4, já que a razão entre Nd e B não é 2:1. Entretanto, esta secção pode ser usada para ilustrar a seqüência de solidificação da liga com essa composição.

colaboradores estudar alguns aspectos destes utilizando seu modelo microestrutural.

Neste trabalho, propomo-nos a estudar um conjunto de quatro destes ímãs da Sumitomo, com composições $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr$; $x = 8, 30$), à luz do modelo de coercividade de Givord e colaboradores. Esta escolha vem de encontro ao nosso interesse e ao dos pesquisadores da Sumitomo de que fosse feito um estudo de viscosidade magnética nestes ímãs. Uma vez que o campo coercivo H_c é maior nos ímãs com maior quantidade de boro, espera-se um comportamento semelhante para o coeficiente de viscosidade magnética³. Assim, neste trabalho serão apresentadas medidas inéditas de viscosidade magnética, bem como de dependência angular do campo coercivo realizadas nestes ímãs. Também apresentaremos um método alternativo — baseado no estudo de curvas de desmagnetização — para determinar os campos dipolares presentes no ímã.

Neste capítulo, faremos a exposição completa de nosso trabalho com os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr$; $x = 8, 30$). Descreveremos todo o procedimento experimental, os resultados obtidos para cada um dos tópicos tratados e a análise dos mesmos. Finalmente, na seção de discussão dos resultados faremos uma comparação com os resultados obtidos por Sagawa, Hirosawa e colaboradores, e por Kronmüller e colaboradores para estes ímãs.

II.1 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr$; $x = 8, 30$) estudados neste trabalho nos foram cedidos pelo Dr. Satoshi Hirosawa. Eles foram produzidos pela Sumitomo Special Metals Co. através da técnica de metalurgia do pó, descrita em linhas gerais no início deste capítulo. As temperaturas de sinterização a que foram submetidos estes ímãs variam entre 1080 e 1120°C, tendo sido obtida uma densidade superior a

³ Barbier (1954) observou em diferentes materiais magnéticos que o coeficiente de viscosidade magnética é proporcional ao campo coercivo H_c , e propôs a seguinte lei empírica: $S_v \approx \alpha H_c$.

98% do valor teórico. As temperaturas do tratamento térmico pós-sinterização foram 580°C para os ímãs PrFeB e 600°C para os ímãs NdFeB. Dispomos de informações a respeito da fabricação e da microestrutura destes ímãs via estudos realizados por Sagawa, Hirosawa e colaboradores (Sagawa *et al.*, 1984b, 1985, 1987c; Hiraga *et al.*, 1985a,b; Sagawa e Hirosawa, 1987, 1988a,b; Hirosawa, 1989; Hirosawa *et al.*, 1989; Tsubokawa *et al.*, 1989; Hirosawa e Tsubokawa, 1990), e Politano (1989)⁴.

Neste trabalho, realizamos diversas medidas magnéticas com os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30), a saber:

- (i) dependência da magnetização com o campo aplicado, no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e a temperatura de Curie T_c ;
- (ii) dependência da magnetização com a temperatura;
- (iii) dependência da magnetização com o tempo, no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e a temperatura de Curie T_c ;
- (iv) dependência das curvas de desmagnetização com o campo de saturação;
- (v) dependência angular do campo coercivo.

As medidas acima da temperatura ambiente foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP (LMM-IFUSP), utilizando um magnetômetro de amostra vibrante, um eletroímã, um forno resistivo acoplado ao magnetômetro e um sistema de aquisição de dados desenvolvido no LMM-IFUSP. As medidas no intervalo entre 4,2 e 300 K foram realizadas no Laboratoire de Magnétisme Louis Néel (LMLN) do Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) (situado em Grenoble, França), utilizando um magnetômetro de extração acoplado a uma bobina supercondutora. As medidas, onde foi necessária a aplicação de campos superiores a 7,5 T, foram realizadas no Service National de Champs Intenses (SNCI - CNRS), utilizando um magnetômetro de extração

⁴ Politano realizou estudos de microscopia óptica nos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30), com as quais foi possível determinar as fases presentes nestes ímãs e determinar o grau de orientação dos grãos.

acoplado a bobinas do tipo Bitter. A seguir, vamos discutir em linhas gerais os equipamentos utilizados e seus princípios de funcionamento, bem como as medidas magnéticas realizadas nestes equipamentos.

II.1.1 - Equipamentos utilizados

II.1.1.A - O magnetômetro de amostra vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV) é um equipamento que mede a magnetização dos materiais e foi desenvolvido por Foner (1959). Na ocasião em que foram realizadas estas medidas, o LMM-IFUSP utilizava um MAV modelo PAR-155 produzido pela Princeton Applied Research acoplado a um eletroímã modelo 71400 fabricado pela Varian. A amostra que se pretende analisar é colocada na extremidade inferior de uma haste que é posicionada entre as peças polares de um eletroímã, como esquematizado na figura II.5. A haste é fixada a um "head-drive" que produz uma vibração mecânica longitudinal de 83 Hz. Nessas condições, a amostra induz um sinal em um par de bobinas sensoras também localizado entre as peças polares do eletroímã. Este sinal é proporcional ao momento magnético da amostra. O campo máximo gerado pelo eletroímã do LMM-IFUSP é aproximadamente 20 kOe, monitorado por um "gaussmeter"⁵. Este sistema é calibrado com uma amostra padrão de Ni cujo momento magnético e a massa são conhecidos. Medindo com precisão a massa da amostra em estudo, sua magnetização específica σ_s pode ser calculada como a razão entre o sinal fornecido pelo MAV e o valor da massa ($[\sigma_s] = [\text{emu/g}]$ no sistema de unidades CGS).

Um forno resistivo modelo 153 fabricado pela Princeton Applied Research, que nos permite atingir temperaturas em torno de 770°C, foi acoplado ao sistema MAV-eletroímã. Este forno consta de: (i) uma câmara interna (que permanece preenchida por argônio durante a medida), onde a haste do magnetômetro com a amostra são introduzidas; e (ii) uma câmara externa a ser mantida em vácuo ($p < 25$ mtorr), para

⁵Precisão na medida do campo H : $\pm 1\%$ da leitura.

Precisão na medida da massa m : $\pm 0,0002$ g.

Precisão na medida da magnetização M : $\pm 1\%$ da leitura.

Precisão na medida da temperatura T : $\pm 1^\circ\text{C}$.

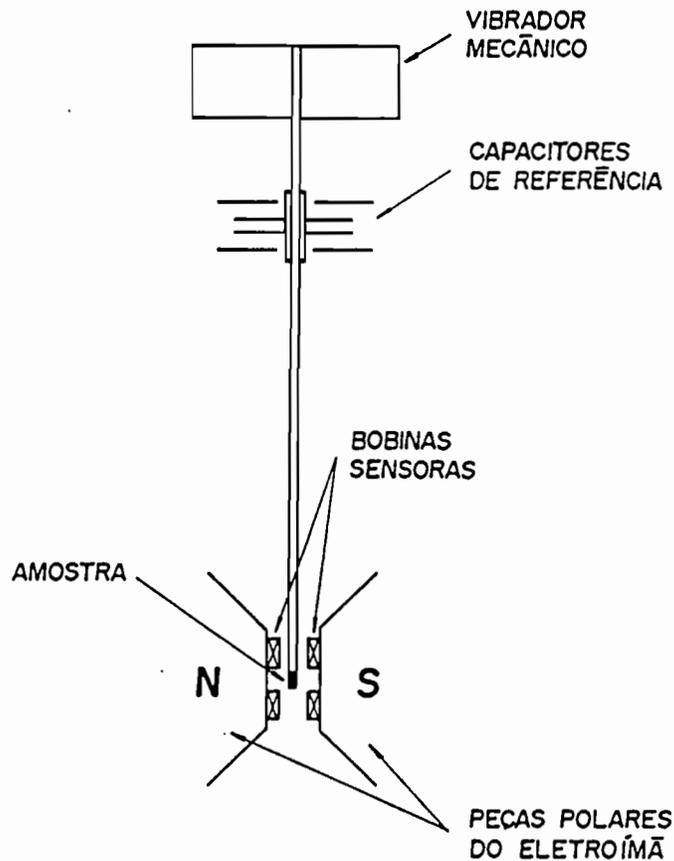


Figura II.5 - Esquema do magnetômetro de amostra vibrante do LMM-IFUSP.

isolar termicamente a câmara interna do meio exterior. No interior da haste do magnetômetro há um termopar Chromel-Constantan para medir a temperatura.

II.1.1.B - O magnetômetro de extração e a bobina supercondutora

Uma parte do sistema de medidas magnéticas do LMLN-CNRS está esquematizada na figura II.6. O campo magnético é produzido por uma bobina supercondutora de Nb-Ti, cujo comprimento é 260 mm e o diâmetro interno 50 mm. O campo máximo gerado é 76 kOe, para uma corrente de 73 A. Este campo é homogêneo em uma região de 80 mm, com variação máxima de 0,1%. A magnetização é medida por extração axial. O princípio da medida é detectar a variação do fluxo devido ao movimento da amostra ao longo da direção do campo magnético entre duas bobinas sensoras ligadas em anti-série. O diâmetro das bobinas sensoras é 19,5 mm e a distância da extração é 40 mm. O sinal induzido nas

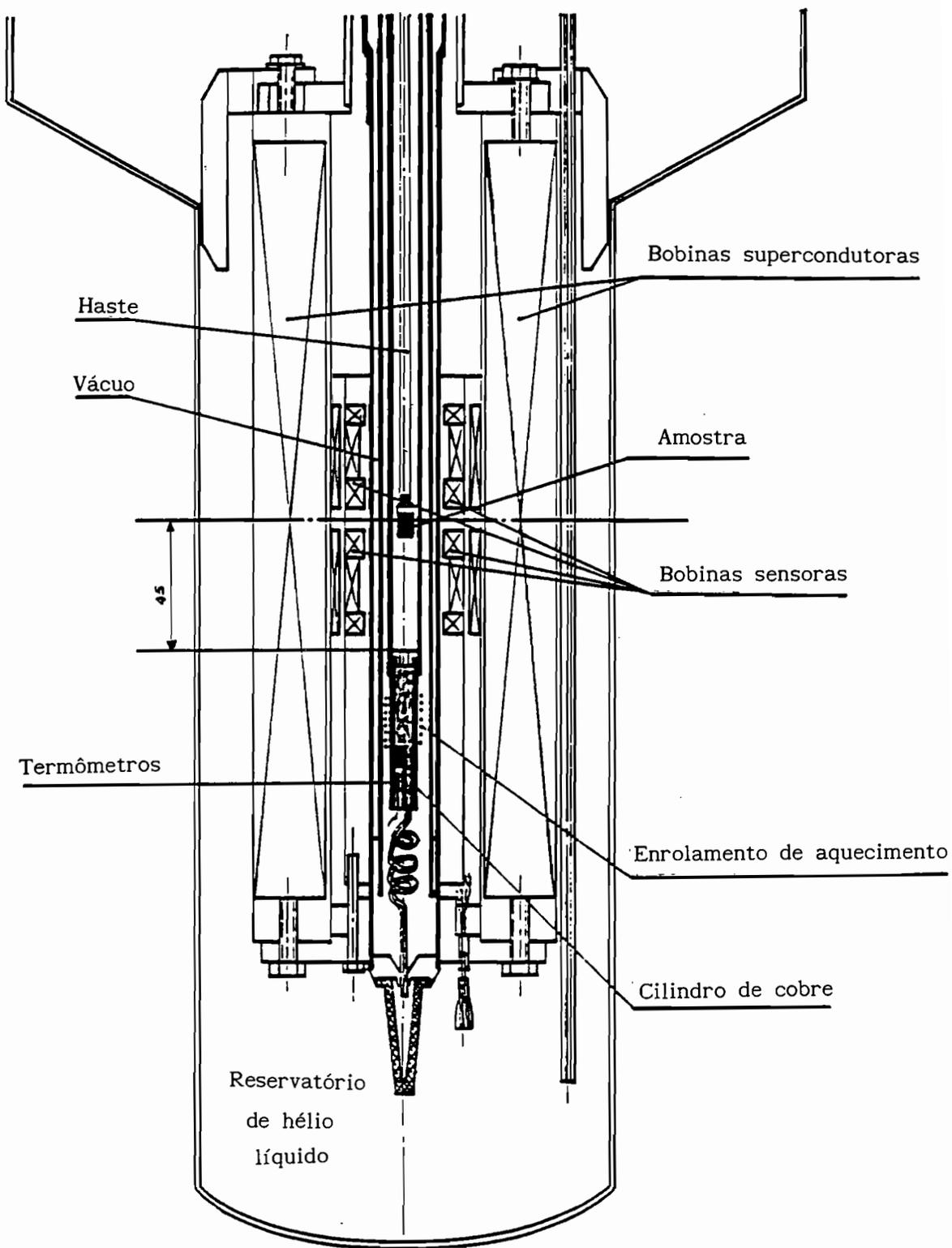


Figura II.6 - Esquema de parte do sistema de medidas magnéticas do LMLN-CNRS que opera em campos até 76 kOe.

bobinas sensoras é integrado por um voltímetro digital. Este sinal é proporcional à magnetização da amostra.

O controle da temperatura é efetuado por intermédio de um anticriostato de circulação de hélio, que consiste de dois tubos concêntricos, entre os quais há um espaço mantido em vácuo. O constante bombeamento do tubo interno assegura um escoamento constante de gás hélio em torno da amostra, que está situada a aproximadamente 45 mm do final do tubo. A temperatura do gás pode ser aumentada por uma bobina de aquecimento enrolada em torno de um cilindro de cobre. A temperatura é regulada usando-se dois termômetros: um resistor de carbono para $T < 50$ K e um resistor de platina para temperaturas mais altas.

II.1.1.C - O magnetômetro do SNCI-CNRS

O magnetômetro do SNCI-CNRS é utilizado quando os campos magnéticos a serem medidos são maiores que 7,5 T (ou seja, 75 kOe). Estes campos magnéticos são gerados por meio de bobinas semelhantes às bobinas de Bitter (Rub *et al.*, 1974). Estas bobinas são feitas através do empilhamento de discos de cobre aneliformes ao longo de um eixo. Os discos são isolados de um lado, exceto ao longo de um setor de 18° que assegura contato elétrico com a face não isolada do próximo disco. Cada disco é perfurado sobre toda a sua superfície com muitos furos regularmente espaçados. Durante o empilhamento dos discos, estes buracos são alinhados, disco a disco, para formar canais através dos quais água possa fluir durante a operação do sistema, refrigerando-o. Campos até 200 kOe são possíveis para um arranjo de duas destas bobinas concêntricas. Uma vez que em um disco, a densidade de corrente varia como r^{-1} a partir do centro, existe uma contribuição reduzida de sua parte mais externa. Desta forma, o sistema de duas bobinas concêntricas permite um aumento na intensidade da corrente na parte mais externa dos discos. A bobina externa consiste de 120 discos e pode dissipar um máximo de 5 MW quando percorrida por uma corrente de 15000 A a 300 V. Ela produz um campo máximo de 60 kOe em um volume de diâmetro 30 mm. A bobina interna consiste de 216 discos e dissipa a mesma potência dissipada pela bobina externa, produzindo um campo

máximo de 140 kOe em um volume de diâmetro 56 mm. A potência total dissipada para o campo máximo é portanto 10 MW. O calor gerado é extraído por um circuito fechado de água deionizada, que é acoplado a um segundo circuito refrigerador que utiliza água comum.

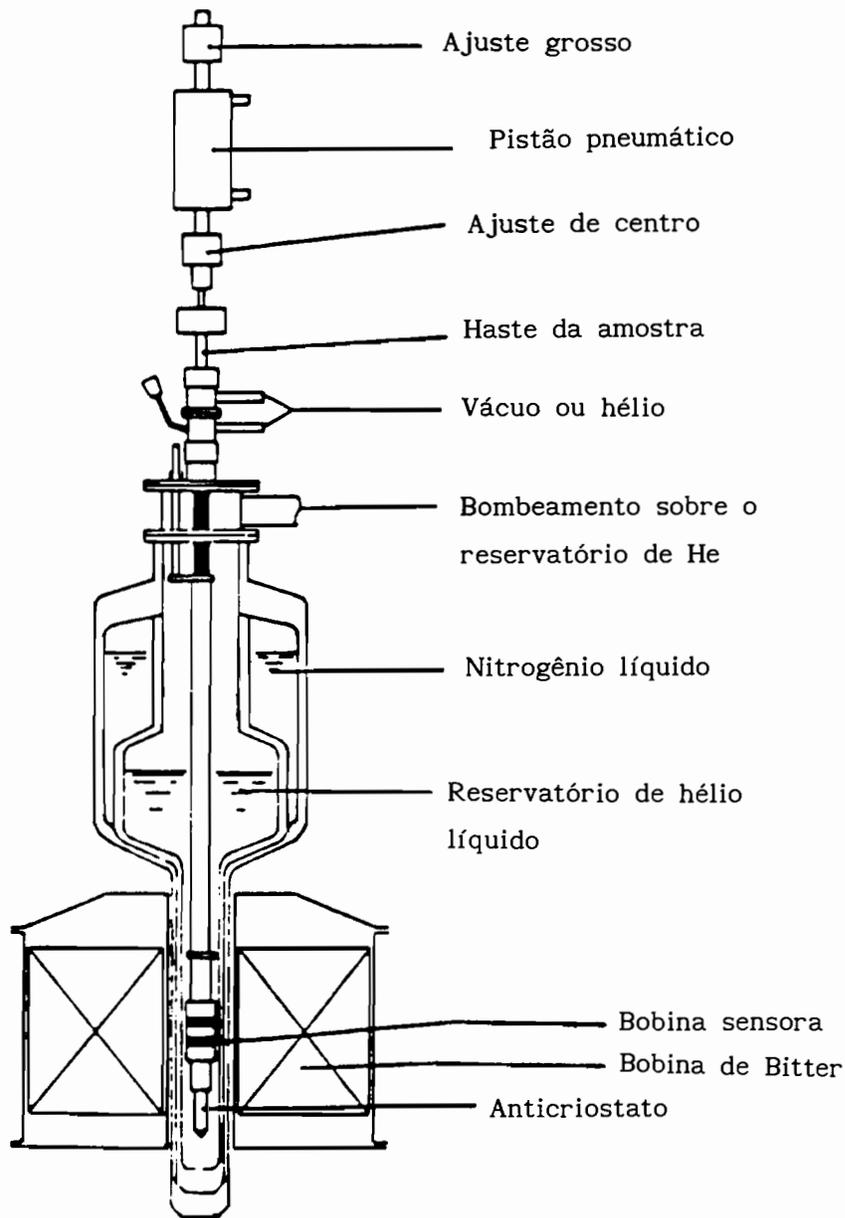


Figura II.7 - Esquema de parte do sistema de medidas magnéticas do SNCI-CNRS que opera em campos até 200 kOe.

No sistema de medidas magnéticas do SNCI-CNRS, as medidas de magnetização também são feitas via extração axial da amostra entre duas bobinas sensoras. A amostra, de diâmetro máximo 6 mm, é colocada em uma haste própria em contato com uma cápsula de metal que contém as resistências de carbono e platina usadas para controlar a temperatura. Para realizar medidas de magnetização em função da temperatura, um recipiente criogênico é usado em associação com um anticriostato, como representado na figura II.7. O aquecimento é obtido via uma bobina enrolada em torno do tubo interno do anticriostato, no espaço mantido em vácuo que isola a amostra do reservatório de hélio líquido. As bobinas sensoras são posicionadas dentro do criostato para assegurar um bom acoplamento com a amostra e melhorar a relação sinal/ruído. O diâmetro das bobinas sensoras é 12 mm e a distância de extração é 20 mm.

II.1.2 - Medidas de campo coercivo e de viscosidade magnética

Para se determinar o coeficiente de viscosidade magnética S_v é necessário determinar algumas grandezas magnéticas e estudar a dependência da magnetização com o tempo. As grandezas envolvidas nesta determinação são: o campo coercivo H_c , a temperatura de Curie T_c e a susceptibilidade irreversível χ_{irr} .

Para estudar o comportamento da coercividade via o modelo de Givord e colaboradores, valores do coeficiente de viscosidade magnética S_v nas temperaturas em que foi estudado o campo coercivo H_c são necessários. Assim, após especificarmos a(s) temperatura(s) de estudo, passamos a efetuar as seguintes etapas:

II.1.2.A - Determinação de T_c

A temperatura de Curie T_c dos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr$; $x = 8, 30$) foi determinada utilizando o sistema MAV-eletróimã-forno resistivo. O valor de T_c , temperatura em que ocorre a transição ferro-paramagnética, é importante para a determinação do intervalo de operação dos ímãs e para a determinação do intervalo em que serão

realizados os estudos de coercividade.

A técnica utilizada para a determinação de T_c foi o "Efeito Kink" (Wojtowicz e Rayl, 1968; Praddaude e Foner, 1976). Quando o campo magnético interno da amostra é zero, a magnetização de um material é determinada pelo campo magnético a ele aplicado e pelo fator desmagnetizante, não dependendo da temperatura. Assim, espera-se que a magnetização permaneça constante com o aumento da temperatura, até que a transição ferro-paramagnética ocorra, quando então a magnetização vai a zero. Este ponto é próximo à temperatura de Curie T_c à medida que se utiliza baixos campos durante a realização do ensaio (Guertin *et al.*, 1978). Conseguimos bons resultados, com precisão entre $\pm 1^\circ\text{C}$ e $\pm 2^\circ\text{C}$, utilizando campos tais que a magnetização seja da ordem de 10% da magnetização de saturação da amostra. Na figura II.8 está ilustrada a curva $M(T)$ do ímã $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ através da qual determinamos T_c .

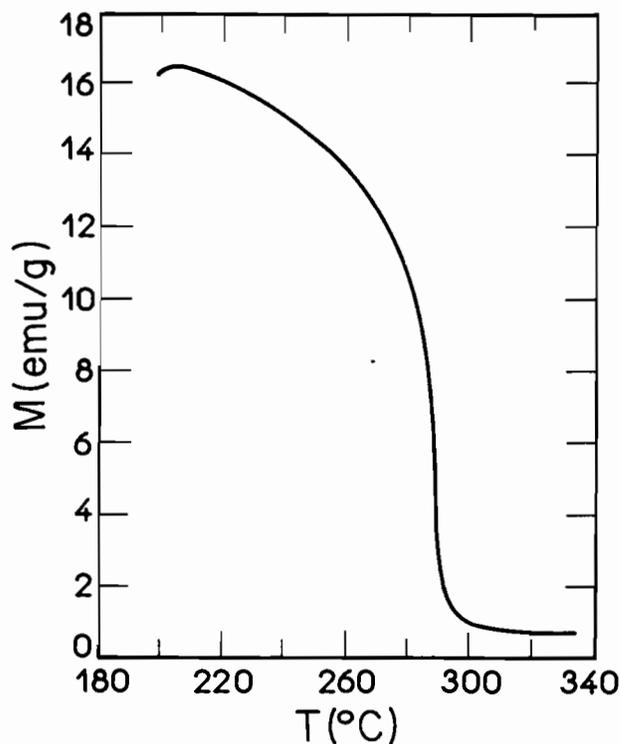


Figura II.8 - Curva $M(T)$ do ímã $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$.

II.1.2.B - Determinação de H_c

Sendo o campo coercivo H_c a grandeza que expressa a coercividade quantitativamente, é importante que no estudo dos mecanismos de coercividade, H_c seja definido de forma inequívoca. Em um monocristal isolado, este campo corresponde à inversão irreversível da magnetização. Em um ímã, os processos correspondentes se estendem sobre um certo intervalo de campo, ou seja, os H_c em diferentes grãos são distribuídos em torno de um valor médio. Em aplicações técnicas, H_c (ou mais especificamente o campo coercivo intrínseco) é usualmente definido como o campo negativo no qual a magnetização vai a zero. Entretanto, para manter a relação entre H_c e a parte irreversível do processo de inversão da magnetização, a sua definição mais adequada é "o campo no qual a susceptibilidade irreversível, χ_{irr} , é máxima". Esta definição é consistente com o desenvolvimento realizado por Stoner e Wohlfarth apresentado no capítulo I.

Medidas de magnetização em função do campo aplicado foram realizadas em ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr; x = 8, 30$) no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e T_c . As amostras utilizadas nestas medidas possuem forma de agulha (paralelepípedo), com dimensões $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$, a fim de minimizar o efeito do campo desmagnetizante. A aresta maior da amostra coincide com o eixo de fácil magnetização c dos ímãs. As medidas entre 4,2 K e 300 K foram realizadas no magnetômetro de extração acoplado à bobina supercondutora de Nb-Ti do LMLN-CNRS. As medidas entre 300 K e T_c foram realizadas no sistema MAV-eletrôímã-forno resistivo no IFUSP. Neste sistema, as medidas de H_c foram realizadas utilizando uma base de tempo de 50 minutos, a fim de se obter uma precisão maior no valor de H_c , eliminando assim atrasos associados à eletrônica do sistema. Nas figuras II.9.a e II.9.b, estão esquematizadas respectivamente uma curva $M(H)$ e uma curva dM/dH versus H de um ímã NdFeB produzido no LMM-IFUSP através das quais ilustramos o método de determinação de H_c . No caso dos ímãs $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ e $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$, o campo coercivo H_c para $T < 100 \text{ K}$ foi medido utilizando o sistema do SNCI-CNRS, uma vez que nestes casos $H_c > 75 \text{ kOe}$.

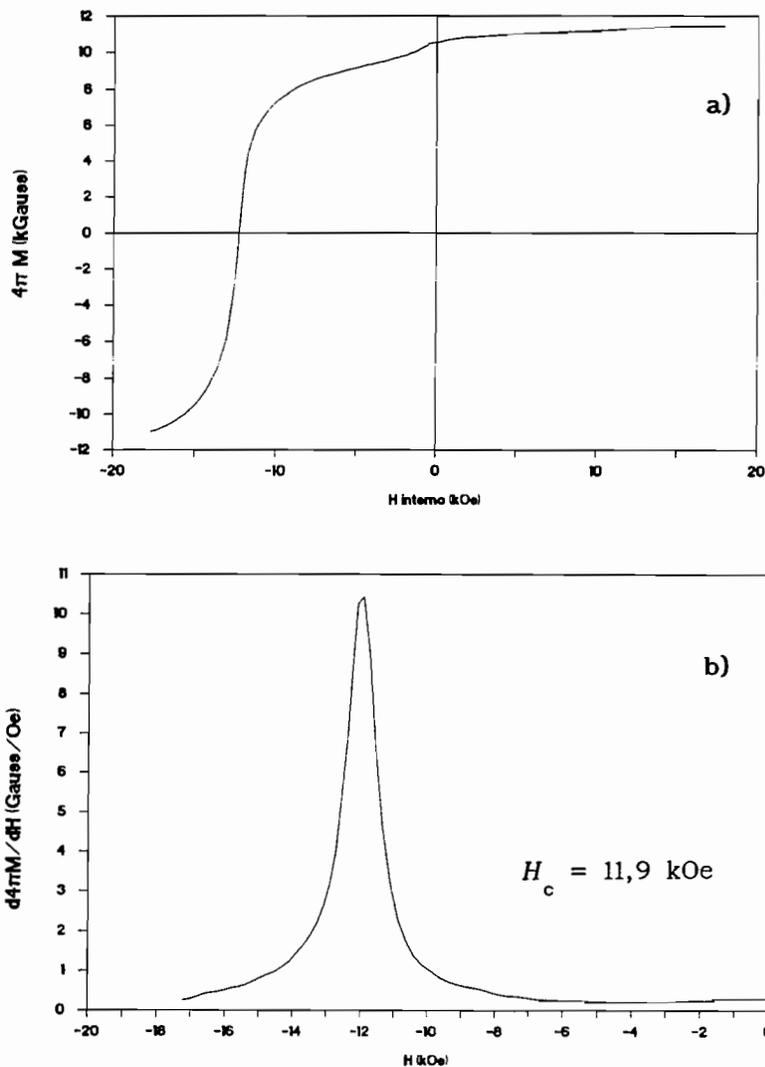


Figura II.9 - (a) Curva $M(H)$ e (b) análise dM/dH versus H de um ímã NdFeB produzido no LMM-IFUSP.

II.1.2.C - Dependência da magnetização com o tempo

Como vimos no capítulo anterior, em ímãs permanentes, a magnetização varia aproximadamente como o logaritmo do tempo, seguindo a relação $dM = -S d \ln t$, onde identificamos a viscosidade magnética S . Esta dependência e o conseqüente valor de S podem ser obtidos através de um procedimento experimental muito simples. Depois de saturarmos a amostra no primeiro quadrante da curva de histerese, submetemos a mesma a um campo no segundo quadrante, denominado H_m . A

partir desse instante, registramos a variação da magnetização com o tempo. Este procedimento está ilustrado na figura II.10.

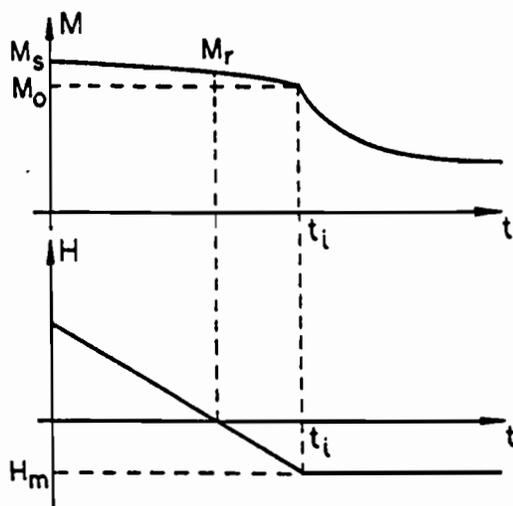


Figura II.10 - Procedimento da medida de viscosidade magnética S (Martinez, 1988).

Um ponto importante a ser lembrado é a proporcionalidade entre a susceptibilidade irreversível χ_{irr} e a viscosidade magnética S , ou seja, S é máxima na mesma região em que χ_{irr} é máxima (como ilustrado na figura I.25). Este fato experimental aliado à definição de campo coercivo H_c nos mostra que, S será máxima quando $H_m = H_c$. Assim, o conhecimento prévio do valor de H_c é imprescindível para o estudo da viscosidade magnética S . Conhecido H_c , podemos escolher diferentes valores para H_m , incluindo $H_m = H_c$, que nos levarão a diferentes valores de S e conseqüentemente ao valor do coeficiente de viscosidade magnética S_v .

Medidas de magnetização em função do tempo foram realizadas em ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr$; $x = 8, 30$) no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e T_c . As medidas entre 4,2 K e 300 K foram realizadas no magnetômetro de extração acoplado à bobina supercondutora de Nb-Ti do LMLN-CNRS. As medidas entre 300 K e T_c foram realizadas no sistema MAV-eletroímã-forno resistivo do LMM-IFUSP. Para cada T , a dependência M versus t foi determinada para

vários valores de H_m .

II.1.2.D - Determinação de χ_{irr}

Considerando as equações (I.34), (I.35) e (I.36), vemos que o coeficiente de viscosidade magnética S_v também está relacionado à parte irreversível da susceptibilidade. A susceptibilidade é composta por dois termos e pode ser expressa por: $\chi_{total} = \chi_{rev} + \chi_{irr}$. A susceptibilidade irreversível pode ser facilmente obtida das medidas de χ_{total} e χ_{rev} .

A susceptibilidade total χ_{total} foi obtida determinando-se o coeficiente angular de uma reta ajustada aos pontos mais próximos do H_m em questão. Estes valores são extraídos da curva de histerese, a partir da qual também se determinou H_c . A susceptibilidade reversível χ_{rev} , para o H_m em questão, foi obtida através da execução de um pequeno "loop", onde a variação do campo aplicado não excedeu 200 Oe. Este "loop" é realizado imediatamente após a aquisição dos dados de M versus t , garantindo assim que, a relaxação térmica não influirá na dependência da parte reversível da magnetização com o campo. A χ_{rev} será dada pelo coeficiente angular da reta que passa pelos dois pontos extremos desse pequeno "loop". A figura II.11 ilustra o procedimento da medida de χ_{rev} .

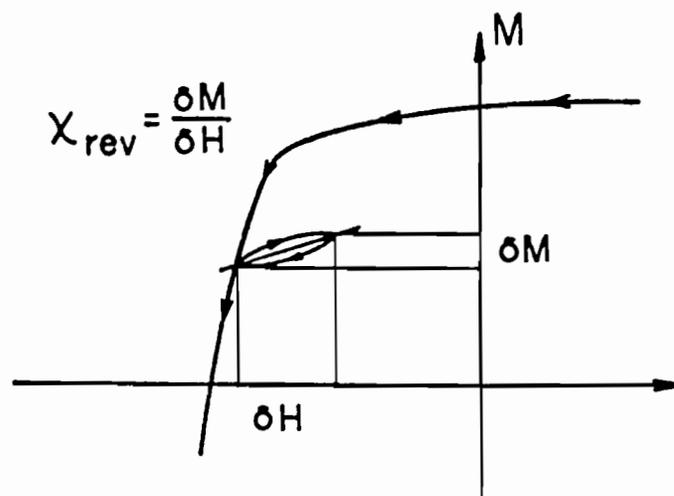


Figura II.11 - Procedimento da medida de susceptibilidade reversível χ_{rev} (Martinez, 1988).

De posse deste conjunto de resultados (M versus t e χ_{1rr} , em diferentes H_m), podemos proceder à análise dos mesmos determinando assim S_v .

II.1.3 - Medidas de curvas de desmagnetização em diferentes H_{sat} para a determinação de campos dipolares

Para efetuar as medidas das curvas de desmagnetização para diferentes H_{sat} , é necessário o uso de uma amostra termicamente desmagnetizada. Isto porque o estado de magnetização obtido para os ímãs RFeB depois de sua desmagnetização térmica é um estado de multidomínio (Sagawa *et al.*, 1985). Assim, as amostras utilizadas foram cortadas por eletroerosão na forma de uma agulha (dimensões $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$) e encapsuladas e soldadas sob atmosfera de argônio em um cilindro de molibdênio. Dessa maneira, a amostra pôde ser desmagnetizada em um forno comum, permitindo que a mesma amostra fosse usada em todos os experimentos sem se oxidar nem se deteriorar. Um campo aplicado a este tipo de sistema age de forma contrária aos campos dipolares (campos desmagnetizantes), desde que o "pinning" das paredes de domínio seja fraco na amostra como um todo. Assim, o valor do campo de saturação H_{sat} necessário para eliminar completamente as paredes de domínio em um dado grão representa o valor máximo do campo dipolar dentro deste grão.

Curvas de desmagnetização, depois da aplicação de diferentes valores de campo de saturação H_{sat} , foram obtidas para os ímãs $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$, utilizando o magnetômetro de extração acoplado à bobina supercondutora de Nb-Ti do LMLN-CNRS. Estas medidas foram realizadas em duas situações diferentes, a saber:

(i) na situação denominada (I), os grãos são multidomínios no estado inicial (i. e., estado termicamente desmagnetizado) e a saturação é obtida em um estado aproximadamente homogêneo. Esta situação está esquematizada na figura II.12 para diferentes valores de H_{sat} . O objetivo desta situação é determinar qual o H_{sat} que nos leva à condição $M = 0$, uma vez que queremos determinar o campo dipolar que está agindo no ponto coercivo (vide página 60). Como mostra a figura

II.12, neste ponto metade dos grãos continua saturada na direção de H_{sat} positivo;

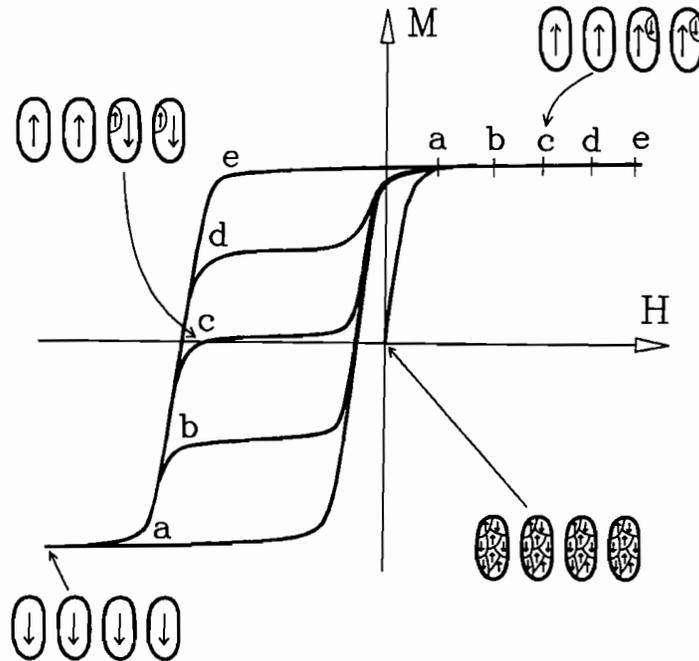


Figura II.12 - Curvas de desmagnetização para diferentes valores de H_{sat} ilustrando a situação (I).

(ii) na situação denominada (II), o ponto de partida é o ponto c da situação (I) (vide figura II.12L.a), ou seja, no estado inicial metade dos grãos está saturada na direção do campo de saturação positivo H_{sat} e a saturação dos grãos remanentes é obtida em um campo negativo de forma que a magnetização na amostra como um todo é aproximadamente zero. Esta situação está esquematizada na figura II.12L.b para diferentes valores de H_{sat} .

Em um dado campo de saturação H_{sat} , a fração de grãos saturados é denominada $N\%$, ou seja, $N\%$ é a porcentagem de grãos que se tornaram coercivos (tiveram todas as suas paredes de domínio eliminadas) após a aplicação de H_{sat} . Os resultados obtidos nestas

duas situações experimentais nos permitem avaliar de uma outra maneira⁶ o campo dipolar que está agindo no ímã.

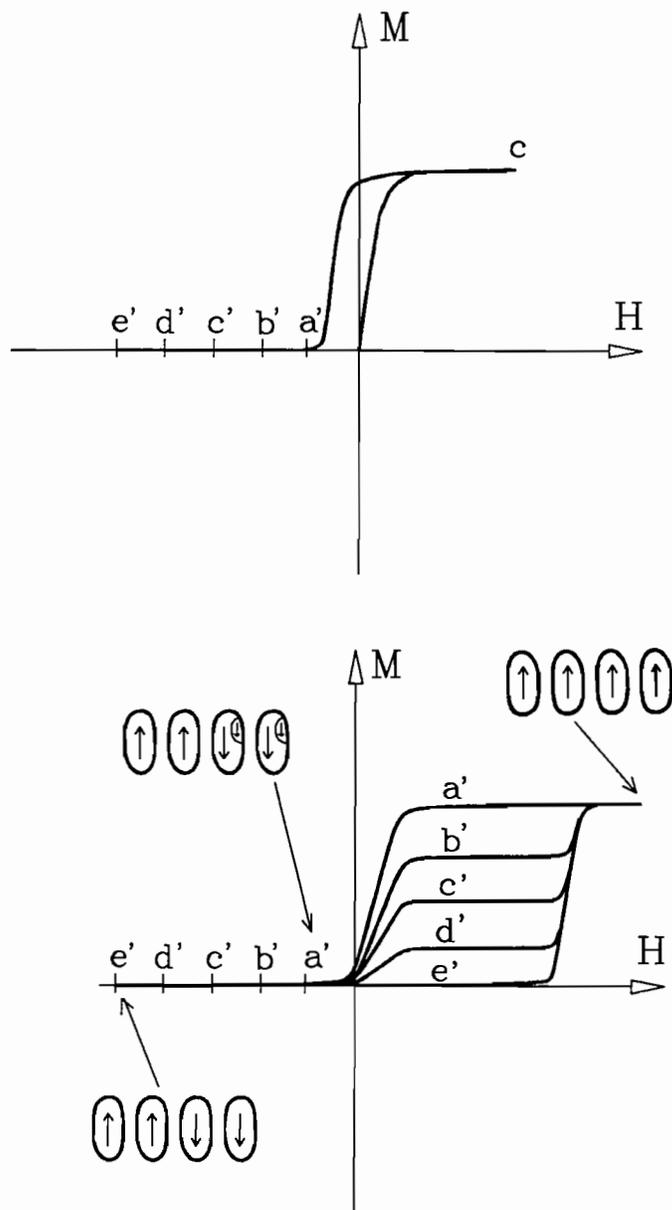


Figura II.12L - Curvas de desmagnetização para diferentes valores de H_{sat} ilustrando a situação (II).

⁶O primeiro método para se determinar os campos dipolares apresentado neste trabalho é o estudo da dependência do campo coercivo H_c com a temperatura. A análise de $H_c(T)$ nos fornece o valor do fator desmagnetizante efetivo N_{eff} e conseqüentemente, a partir dele obtemos, o campo dipolar $H_d = 4\pi N_{eff} M_s$ que está agindo em H_c .

II.1.4 - Medidas de dependência angular do campo coercivo

A dependência angular de H_c é determinada diretamente de curvas de histerese, onde o campo aplicado faz um ângulo θ com o eixo de fácil magnetização da amostra. No caso dos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr$; $x = 8, 30$), as amostras foram cortadas por eletroerosão em forma de disco com diâmetro $\phi = 5$ mm e altura em torno de 1 mm. Nestas amostras, o eixo de fácil magnetização dos ímãs está contido no plano do disco. Estas medidas são efetuadas da seguinte forma: um campo positivo é aplicado ao longo do eixo de orientação do ímã (eixo z) a fim de que a amostra atinja a sua saturação. Em seguida, um campo negativo é aplicado em direções diferentes, formando ângulos θ com o eixo z^7 , e as respectivas curvas de desmagnetização são registradas. Esta seqüência está ilustrada na figura II.13, bem como curvas de desmagnetização a 300 K de um ímã NdFeB obtidas neste processo para diferentes valores de θ .

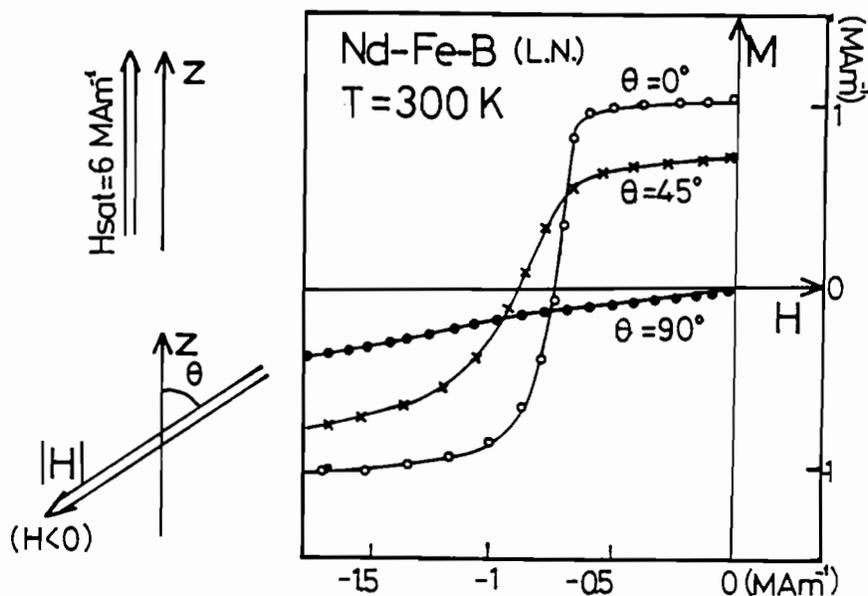


Figura II.13 - Representação esquemática do procedimento experimental da medida $H_c(\theta)$ e curvas de desmagnetização de um ímã NdFeB a 300 K para diferentes valores de θ (Tenaud, 1988).

⁷O ângulo $\theta_H = 0$ corresponde à situação em que o campo aplicado é antiparalelo ao campo de saturação.

Uma medida precisa do ângulo θ pode ser obtida através da seguinte relação:

$$M_r(\theta) = M_r(0) \cos\theta, \quad (\text{II.1})$$

uma vez que, para $\theta = 0$ a magnetização remanente é máxima, e diminui à medida que θ aumenta.

Ao máximo de susceptibilidade irreversível de cada uma das curvas $M_\theta(H)$ (vide figura II.13) corresponde um campo coercivo de valor $H_c(\theta)$. Estamos realmente interessados na relação $H_c(\theta)/H_c(0)$, com a qual podemos montar gráficos em função de θ e finalmente estudar a dependência angular de H_c .

Medidas da dependência angular de H_c foram realizadas em ímãs $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ ($x = 8, 30$) em $T = 175$ K e $T = 300$ K, e em ímãs $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ ($x = 8, 30$) em $T = 4,2$ K, $T = 175$ K e $T = 300$ K. As medidas em 175 e 300 K foram realizadas no magnetômetro de extração acoplado à bobina supercondutora de Nb-Ti do LMLN-CNRS. No caso dos ímãs com Pr, as medidas a 4,2 K foram realizadas utilizando o sistema do SNCI-CNRS, uma vez que nesta temperatura $H_c = 87,5$ kOe para $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $H_c = 95$ kOe para $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$.

II.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, vamos apresentar os resultados obtidos com os ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}; x = 8, 30$). Uma análise dos mecanismos de coercividade nestes ímãs será apresentada e interpretada à luz do modelo de Givord e colaboradores, e comparada com os modelos de Sagawa, Hirosawa e colaboradores, e de Kronmüller e colaboradores. Apresentaremos os resultados obtidos com o método alternativo de avaliar os campos dipolares nestes ímãs via medidas de curvas desmagnetização em função de diferentes H_{sat} . Os resultados obtidos para a dependência angular do campo coercivo serão comparados com os modelos descritos na seção I.3.5 do capítulo I.

II.2.1 - Valores de temperatura de Curie T_c

Os valores de temperatura de Curie para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) estão reunidos na tabela II.1.

Composição	T_c (°C)
$Nd_{17}Fe_{75}B_8$	309 ± 4
$Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$	292 ± 6
$Pr_{17}Fe_{75}B_8$	287 ± 4
$Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$	283 ± 5

Tabela II.1 - Valores de temperatura de Curie T_c para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$.

A partir da tabela II.1, Podemos observar que:

(i) a temperatura de Curie T_c nos ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$ é diferente (bem como se comparada entre os ímãs com Pr). Isto não deveria ocorrer. Uma vez que T_c é determinada pela fase $Nd_2Fe_{14}B$, a T_c deveria ser a mesma em ambos os ímãs com Nd (o mesmo argumento serve para os ímãs com Pr). Não atribuímos esta diferença a problemas experimentais, como por exemplo falta de precisão nas medidas;

(ii) a temperatura de Curie T_c dos ímãs com Nd é maior do que a dos ímãs com Pr, o que pode sugerir uma maior interação de troca entre os átomos das terras-raras e os átomos de Fe nos ímãs com Nd⁸.

⁸De estudos anteriores (Villas-Boas Gomes, 1988; Villas-Boas *et al.* 1988), sabemos que em compostos $R_2Fe_{14}B$ (bem como nos compostos terras-raras-metal de transição) a interação de troca Fe-Fe é mais forte que a interação Fe-R, que por sua vez é mais forte que a interação R-R.

Além disso, à medida que o teor de boro aumenta nos ímãs, a T_c diminui.

Como foi mencionado na seção de procedimentos experimentais a T_c determina em princípio o intervalo de operação dos ímãs, bem como o intervalo em que serão estudadas as dependências de H_c e S_v com a temperatura. Um fato importante a ser ressaltado é o fato que em ímãs sinterizados NdFeB, H_c tende a zero para temperaturas bem abaixo de T_c . Este comportamento será explicado mais adiante via o modelo de Givord e colaboradores.

II.2.2 - Resultados da dependência do campo coercivo H_c e do coeficiente de viscosidade magnética S_v com a temperatura

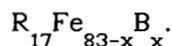
Na figura II.14, apresentamos os valores experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$, medidos no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e T_c .

Na figura II.15, apresentamos os valores experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ e $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$, medidos no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e T_c .

Os valores de H_c para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$, medidos nas temperaturas 4,2 K e 300 K, estão reunidos na tabela II.2.

Composição	H_c (kOe)	
	4,2 K	300 K
$Nd_{17}Fe_{75}B_8$	55	8,7
$Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$	74	16,9
$Pr_{17}Fe_{75}B_8$	87,5	15,9
$Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$	95	22,2

Tabela II.2 - Valores de H_c para os ímãs



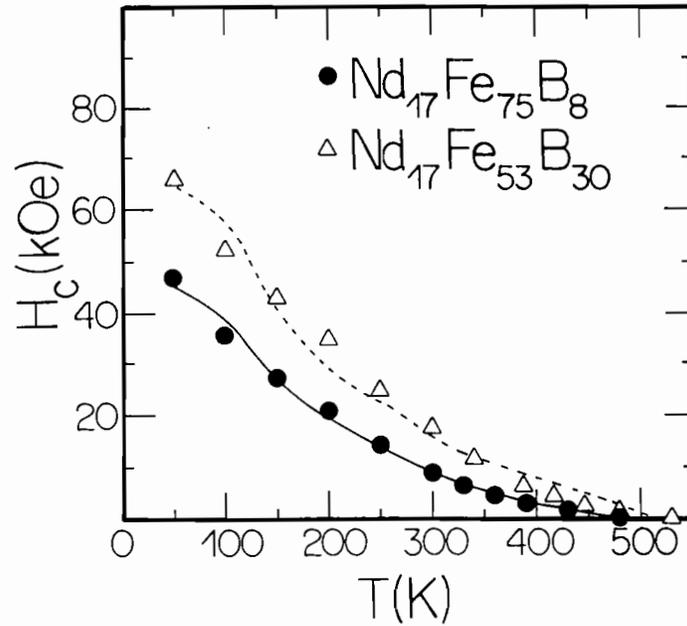


Figura II.14 - Valores experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$ no intervalo entre 4,2 K e T_c .

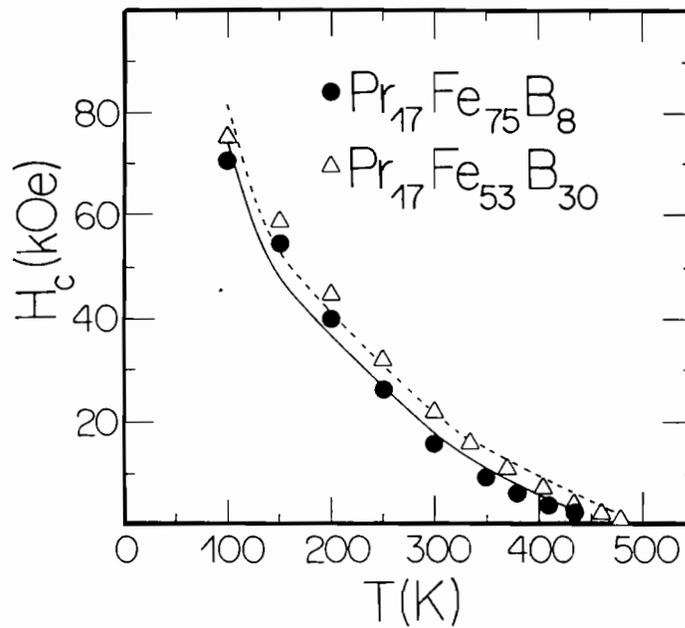


Figura II.15 - Valores experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ e $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$ no intervalo entre 4,2 K e T_c .

A partir das figuras II.14 e II.15 e da tabela II.2 podemos observar que:

(i) os ímãs com Pr sempre apresentam valores maiores de H_c do que os ímãs com Nd para uma mesma temperatura;

(ii) tanto para os ímãs com Nd quanto com Pr, os ímãs com alto teor de boro mostram um aumento substancial em H_c em relação aos valores dos ímãs com baixo teor de boro. Em princípio, este comportamento é devido à redução da interação intergranular, por causa da presença em maior quantidade da fase não-magnética η proporcionando um maior isolamento entre os grãos de $R_2Fe_{14}B$;

(iii) o H_c dos ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$ decresce a valores em torno de 100 Oe, aproximadamente na mesma temperatura, e vai a zero antes de T_c , o mesmo acontecendo para os ímãs $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ e $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$.

Na figura II.16, apresentamos a dependência logarítmica da magnetização com o tempo para o ímã $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ medida em $T = 107^\circ C$, para três diferentes valores de H_m .

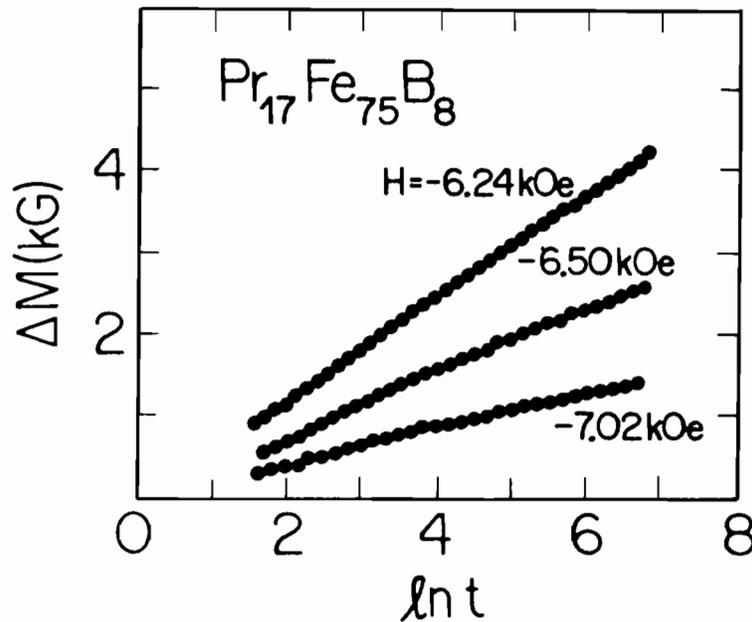


Figura II.16 - Dependência logarítmica da magnetização M com o tempo para o ímã $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ medida em $T = 107^\circ C$ (Villas-Boas et al., 1989).

Na figura II.17.a, apresentamos os valores experimentais de viscosidade magnética $S = -dM/d \ln t$, como função da susceptibilidade irreversível χ_{irr} para o ímã $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$. Cada ponto deste gráfico corresponde a um valor de S (coeficiente angular de uma reta como as da figura II.16) obtido da aplicação de um diferente campo H_m , e seu respectivo valor de χ_{irr} que é determinado a partir de χ_{total} (valor extraído da curva de histerese onde se determinou H_c) e de χ_{rev} (medida independente). Lembramos que o coeficiente angular da reta da figura II.17.a corresponde ao coeficiente de viscosidade magnética S_v , uma vez que $S_v = S/\chi_{irr}$. Na figura II.17.b apresentamos um gráfico de $S_v(T)$ para os ímãs $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$.

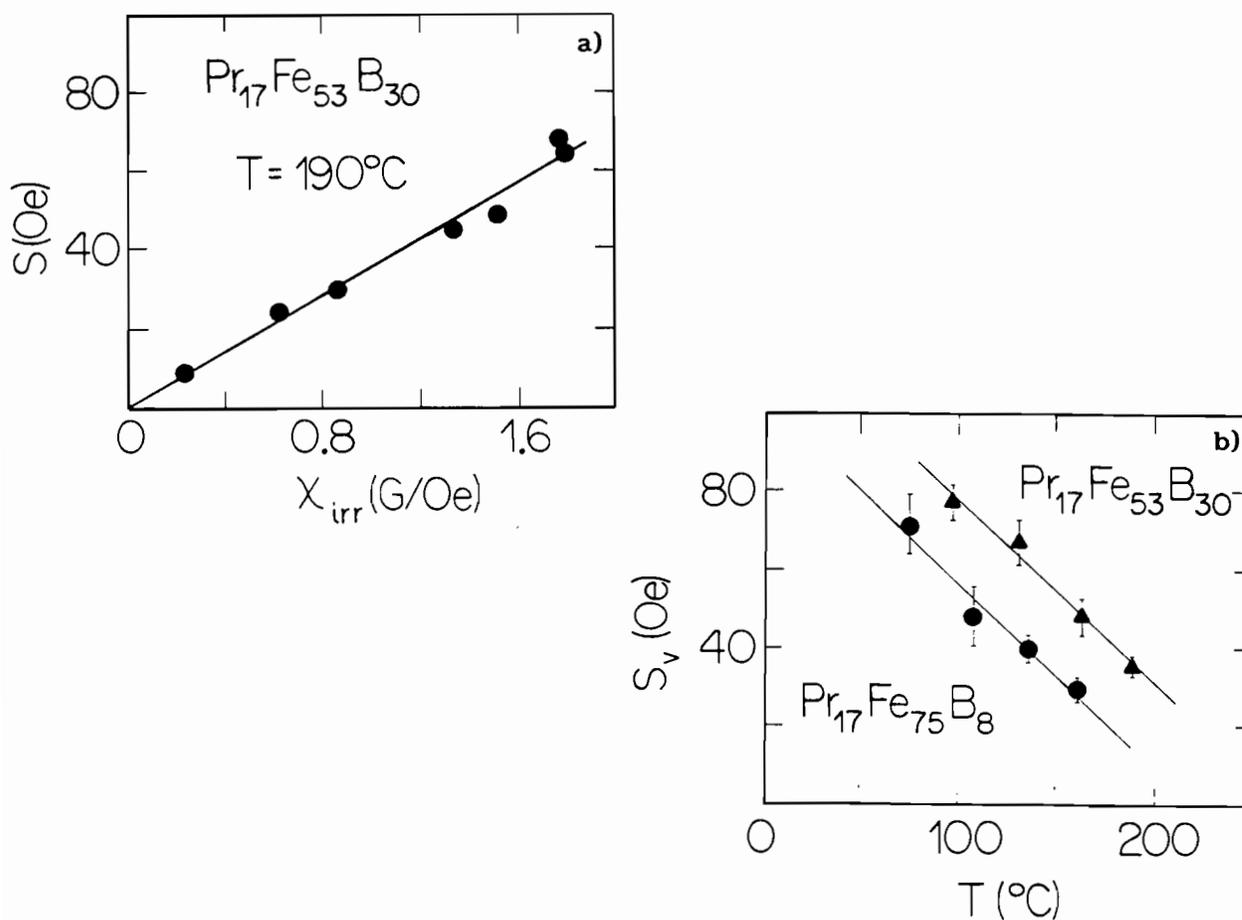


Figura II.17 - (a) Viscosidade magnética S versus susceptibilidade irreversível χ_{irr} e **(b)** coeficiente de viscosidade magnética S_v versus temperatura T para os ímãs $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ (Villas-Boas et al., 1989).

Na figura II.18, apresentamos os valores experimentais de S_v e do volume de ativação v^9 em função da temperatura para os ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$, medidos no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e T_c .

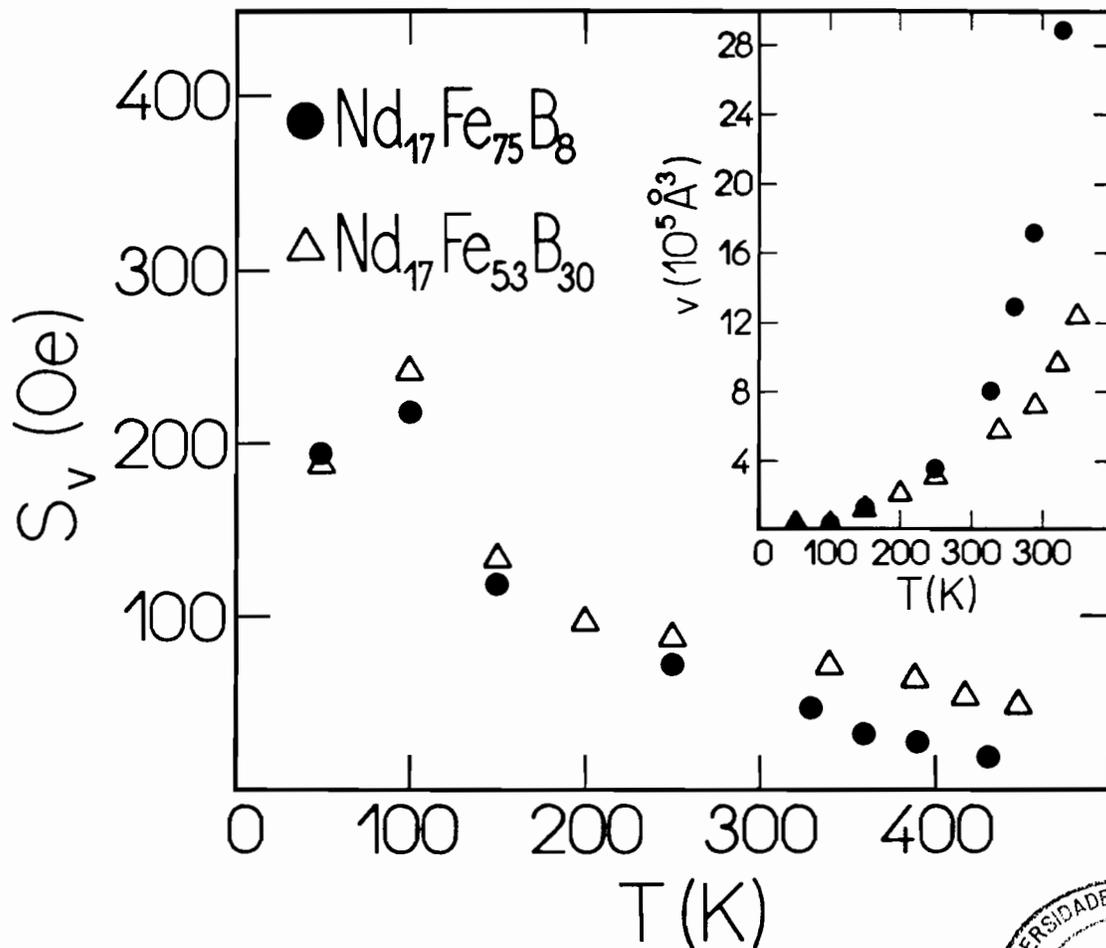


Figura II.18 - Valores experimentais $S_v(T)$ e $v(T)$ para os ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$ no intervalo entre 4,2 K e T_c (Villas-Boas et al., 1991).



⁹O volume de ativação é calculado utilizando nossos resultados para S_v , a partir da equação (I.40), $v = kT/S_v M_s$.

Na figura II.19, apresentamos os valores experimentais de $S_v(T)$ e de $\nu(T)$ para os ímãs $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$, medidos no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e T_c .

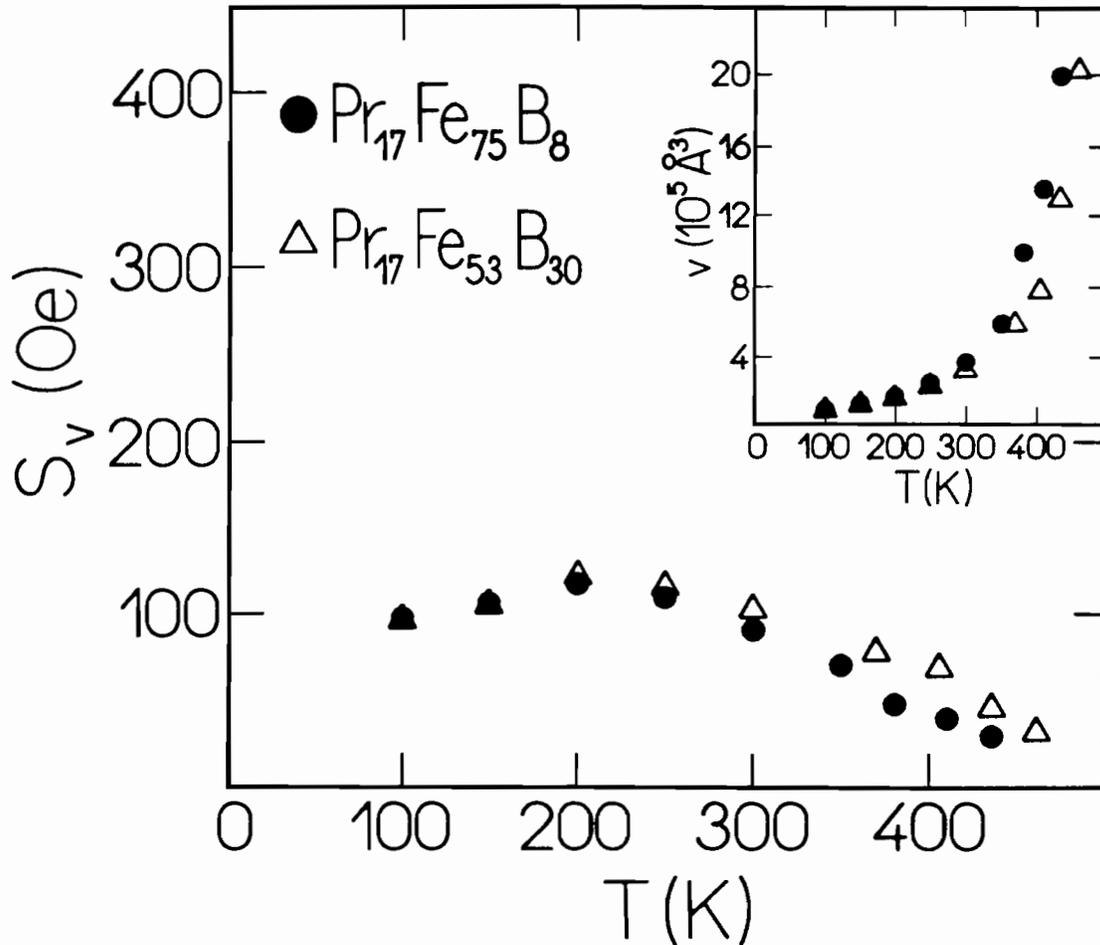


Figura II.19 - Valores experimentais de $S_v(T)$ e $\nu(T)$ para os ímãs $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ no intervalo entre 4,2 K e T_c (Villas-Boas et al., 1991).

A partir das figuras II.18 e II.19 podemos observar que:

(i) como no caso de H_c , S_v também apresenta maiores valores no caso dos ímãs com alto teor de boro comparados aos ímãs com baixo teor de boro, concordando com a relação empírica de Barbier (1954);

(ii) o volume de ativação v apresenta maiores valores no caso dos ímãs com baixo teor de boro do que nos ímãs com alto teor de boro. Este comportamento é o inverso dos comportamentos de H_c e S_v , mas dentro do esperado, uma vez que $v = kT/S_v M_s$.

(iii) o comportamento geral de S_v é parecido tanto nos ímãs com Nd quanto nos ímãs com Pr, exceto pelo pico apresentado nos ímãs de Nd em torno de $T = 100$ K, o qual associamos ao fenômeno de reorientação de spin que ocorre para a fase $Nd_2Fe_{14}B$ em $T \approx 135$ K.

II.2.2.A - Análise dos resultados de $H_c(T)$ e $S_v(T)$

à luz do modelo de Givord e colaboradores

Os resultados apresentados na seção anterior serão analisados e discutidos em termos do modelo fenomenológico de Givord e colaboradores (1987a,b; 1988a,b,c). Como já foi discutido no capítulo anterior, Givord e colaboradores propuseram uma equação para descrever a coercividade em ímãs, considerando a energia necessária para inverter a magnetização através da criação de uma parede de domínio em uma amostra completamente saturada. A inversão que ocorre no volume de ativação v corresponde a transpor a barreira de energia E sob o efeito combinado de um campo aplicado e da ativação térmica. A equação (I.45) descreve H_c neste modelo:

$$H_c = \alpha \gamma / (M_s v^{1/3}) - N_{eff} 4\pi M_s - 25 S_v. \quad (I.45)$$

A fim de compararmos nossos resultados experimentais de $H_c(T)$ e $S_v(T)$ dos ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$ com a equação acima, utilizamos valores de $M_s(T)$ medidos em monocristais de $Nd_2Fe_{14}B$ por Hirosawa e colaboradores (1986b). Estes valores de $M_s(T)$ são apresentados na figura II.20 juntamente a valores de outros compostos $R_2Fe_{14}B$.

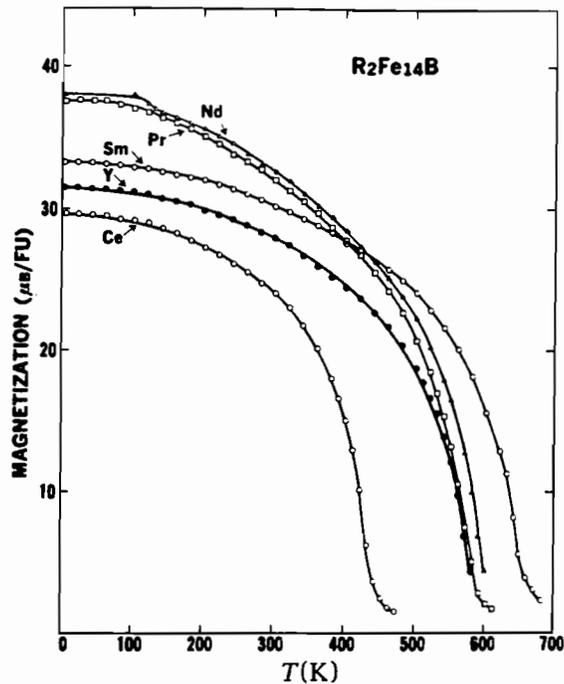


Figura II.20 - Dependência da magnetização com a temperatura dos compostos $R_2Fe_{14}B$ para $R = Y, Ce, Pr, Nd$ e Sm , medida em amostras monocristalinas sob um campo aplicado de 10 kOe (Hirosawa et al., 1986b).

Os valores do volume de ativação v foram calculados a partir de nossos valores de S_v , como explicado na seção anterior. A energia da parede de domínio $\gamma(T)$ para $Nd_2Fe_{14}B$ foi calculada por Givord e colaboradores (1989) e está representada na figura II.21 (os valores acima da temperatura ambiente foram extrapolados).

Usando os valores de $M_s(T)$, $v(T)$, $\gamma(T)$ e $S_v(T)$ nós ajustamos a equação (I.45) aos valores experimentais de $H_c(T)$. A linha cheia da figura II.14 corresponde ao ajuste efetuado com os dados referentes ao ímã $Nd_{17}Fe_{75}B_8$, enquanto a linha tracejada corresponde ao ajuste com o ímã $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$. Os parâmetros α e N_{eff} obtidos através do ajuste são apresentados na tabela II.3.

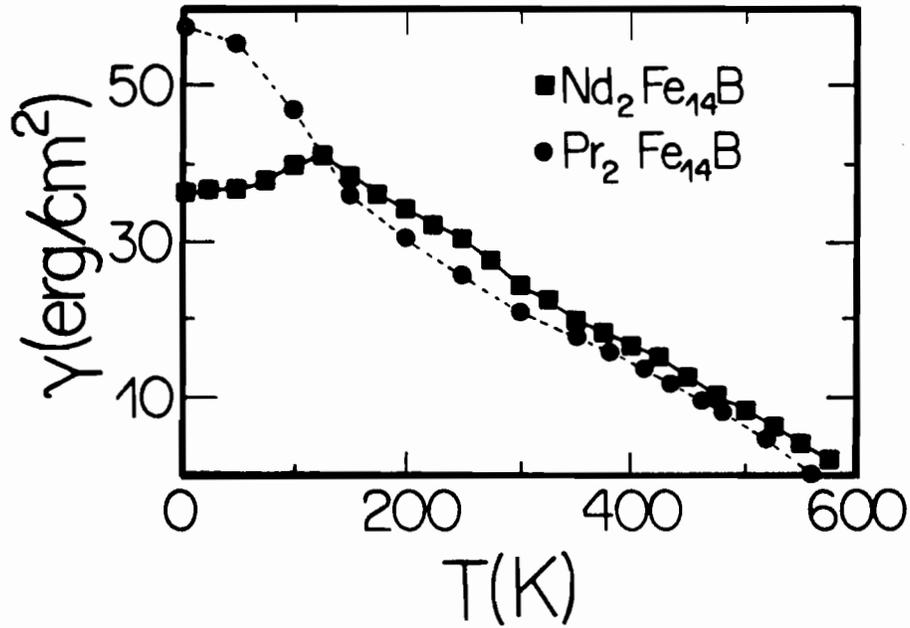


Figura II.21 - Valores de $\gamma(T)$ para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (calculados por Givord et al., 1989) e para $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (calculados a partir da equação Träuble et al., 1965) usados no ajuste de $H_c(T)$.

Composição	α	N_{eff}
$\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$	$0,62 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,03$
$\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$	$0,84 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,1$
$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$	$1,24 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,1$
$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$	$1,28 \pm 0,05$	$0,59 \pm 0,1$

Tabela II.3 - Valores de α e N_{eff} para os ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ obtidos no intervalo de temperaturas 4,2 K e T_c .

No caso dos ímãs $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$, um procedimento similar foi utilizado para realizar o ajuste aos dados experimentais de $H_c(T)$. Como no caso dos ímãs com Nd, utilizamos valores de M_s determinados por Hirosawa e colaboradores (1986b) em monocristais de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, bem como os valores de ν obtidos de nossos valores de S_v . Quanto aos valores de $\gamma(T)$, estes foram calculados segundo a seguinte equação proposta por Träuble e colaboradores (1965):

$$\gamma = 2(AK_1)^{1/2} \{1 + [(1 + \kappa)/\kappa]^{1/2} \arcsin[\kappa/(1 + \kappa)]^{1/2}\} \quad (\text{II.2})$$

onde A é a constante de troca e $\kappa = K_1/K_2$. Os valores da constante de troca utilizados na determinação de $\gamma(T)$ foram calculados por Durst (1986), enquanto os valores das constantes de anisotropia K_1 e K_2 foram calculadas por Xu e colaboradores (1987). Uma vez que Xu e colaboradores somente determinaram K_1 e K_2 para baixas temperaturas (4,2 K a 300 K), obtivemos os valores utilizados para $T > 300$ K através de uma extrapolação entre 300 K e a temperatura de Curie T_c , onde K_1 e K_2 devem ir a zero. Os valores de $\gamma(T)$ para $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ obtidos a partir destes cálculos são apresentados na figura II.21. Estes valores estão em ótima concordância com os valores de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ para as temperaturas acima da temperatura de reorientação de spin.

Os valores de $\gamma(T)$, tanto para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ quanto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, foram calculados levando-se em consideração a expansão usualmente utilizada para a energia de anisotropia

$$E_A(\theta) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (\text{II.3})$$

Seguindo o mesmo procedimento utilizado no caso dos ímãs com Nd, nós ajustamos a equação (I.45) aos valores experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs com Pr. A linha cheia da figura II.15 corresponde ao ajuste efetuado com os dados referentes ao ímã $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, enquanto a linha tracejada corresponde ao ajuste com o ímã $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$. Os parâmetros α e N_{eff} obtidos através do ajuste são apresentados na tabela II.3.

Antes de estudar a dependência de $H_c(T)$ no intervalo de

temperaturas 4,2 K e T_c , nós havíamos estudado esta dependência no intervalo 300 K e T_c . Isto porque, este trabalho foi iniciado no IFUSP, onde não dispúnhamos dos equipamentos necessários para efetuar as medidas de $H_c(T)$ e $S_v(T)$ em baixas temperaturas. Assim, utilizando o mesmo procedimento descrito acima, determinamos α e N_{eff} para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) (Villas-Boas et al, 1989). Estes valores estão reunidos na tabela II.4.

Composição	α	N_{eff}
Nd ₁₇ Fe ₇₅ B ₈	0,57 ± 0,03	0,17 ± 0,03
Nd ₁₇ Fe ₅₃ B ₃₀	0,88 ± 0,09	0,3 ± 0,1
Pr ₁₇ Fe ₇₅ B ₈	1,24 ± 0,09	0,49 ± 0,09
Pr ₁₇ Fe ₅₃ B ₃₀	1,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1

Tabela II.4 - Valores de α e N_{eff} para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ obtidos no intervalo de temperaturas 300 K e T_c .

Comparando os valores de α e N_{eff} , nas tabelas II.3 e II.4, podemos afirmar que, levados em conta os erros experimentais e as possíveis diferenças devido aos equipamentos utilizados nas medidas, estes valores apresentam uma concordância razoável.

A.1) Discussão preliminar sobre os valores de α e N_{eff}

Se a geometria do volume de ativação v onde a inversão da magnetização se inicia fosse esférica, o valor esperado para o parâmetro α seria 4,8. Analisando os valores de α da tabela II.3 obtidos para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30), vemos que estes valores são significativamente menores. Isto pode significar que a energia da parede de domínio é de alguma forma reduzida em relação a

seu valor na amostra como um todo, ou pode indicar que a geometria de v não é esférica. Se levarmos em conta argumentos microestruturais, a segunda explicação se mostra muito interessante. Isto porque, segundo estudos realizados por Sagawa, Hirosawa e colaboradores (Sagawa *et al.*, 1984b, 1985, 1987c; Hiraga *et al.*, 1985a,b; Sagawa e Hirosawa, 1987, 1988a,b; Hirosawa, 1989; Hirosawa *et al.*, 1989; Tsubokawa *et al.*, 1989; Hirosawa e Tsubokawa, 1990) e por Politano (1988) sobre a microestrutura destes ímãs indicam que existem diferenças marcantes entre as mesmas, a saber:

(i) nos ímãs com baixo teor de boro (composição $R_{17}Fe_{75}B_8$), a fase dominante é a fase $R_2Fe_{14}B$;

(ii) nos ímãs com alto teor de boro (composição $R_{17}Fe_{53}B_{30}$), a fração volumétrica majoritária corresponde à fase $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4^{10}$;

(iii) o ímã $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$ é principalmente formado de grãos isolados de $Nd_2Fe_{14}B$, contudo vários desses grãos se encontram aglomerados formando um "cluster";

(iv) no ímã $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$, os grãos de $Pr_2Fe_{14}B$ têm formas muito irregulares e são interligados por estreitos canais de $Pr_2Fe_{14}B$.

Estas observações são fortes candidatas para explicar os diferentes valores de α para os diferentes ímãs, uma vez que a microestrutura e em particular a forma dos grãos de $R_2Fe_{14}B$ é tão diferente de ímã para ímã.

Sobre N_{eff} , podemos dizer que, dentro das incertezas, não há diferença entre os ímãs com alto e baixo teor de boro. Contudo, estes valores de N_{eff} projetam valores pequenos de campo desmagnetizante total para esses ímãs.

¹⁰As afirmações (i) e (ii) foram por nós constatadas a partir de: (a) medidas de magnetização de saturação onde, para os ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$, obtivemos M_s igual a 130 e 47,5 emu/g, respectivamente, e para os ímãs $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ e $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$, obtivemos M_s igual a 112 e 52 emu/g, respectivamente (valores medidos à temperatura ambiente); (b) estudos de microscopia óptica (Politano, 1989).

A.2) Novos valores para α e N_{eff} utilizando um outro método para calcular $\gamma(T)$

Quando determinamos α e N_{eff} para o intervalo entre 4,2 K e T_c , foi necessário utilizar extrapolações para obter os valores de $\gamma(T)$ acima da temperatura ambiente. Além disso, utilizamos valores para $\gamma(T)$ obtidos através de um determinado método para testar $H_c(T)$ via o modelo de Givord e colaboradores. Tentamos melhorar nossos cálculos utilizando um outro método para obter a energia da parede de domínio $\gamma(T)$, que é menos dependente da forma funcional assumida para a energia de anisotropia E_A .

Neste novo método, $\gamma(T)$ foi calculada a partir da expressão básica (Chikazumi, 1964; Morrish, 1965):

$$\gamma = 2\sqrt{A} \int \sqrt{E_A(\theta)} d\theta, \quad (\text{II.4})$$

onde para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a constante de troca A , vale $11,3 \times 10^{-12}$ J/m em $T = 0$ K, e os limites de integração estão entre as posições do eixo de fácil magnetização em uma dada temperatura (0 e π — no caso onde c é o eixo fácil — e para $T > 135$ K). Em temperaturas mais altas, A foi considerada proporcional a $[M_s(T)/M_s(0)]^2$.

Na verdade, a grande diferença está na maneira de se representar a energia de anisotropia $E_A(\theta)$. Em geral, costuma-se comparar as curvas de magnetização experimental e calculada para uma dada temperatura, a fim de se deduzir os parâmetros de campo cristalino ("CEF parameters"). Cadogan e colaboradores (1988), propuseram um método bem mais eficiente onde constantes de anisotropia experimental e calculada são comparadas. Estas constantes são usadas como parâmetros de ajuste sem que se atribua a elas qualquer significado físico especial. Os valores das constantes experimentais $\{K_i\}$ são deduzidos das curvas de magnetização usando os métodos convencionais (Sucksmith e Thompson, 1954; Asti e Bolzoni, 1980; Alameda *et al.*, 1981). As constantes de anisotropia calculadas $\{K_i^{\text{cal}}\}$ estão associadas a um conjunto de parâmetros de campo cristalino $\{B_{nm}\}$. Em termos computacionais é muito mais eficiente calcular as constantes $\{K_i^{\text{cal}}\}$ do que calcular as curvas de magnetização completas.

Uma vez obtidas as constantes de anisotropia, então é possível determinar a energia de anisotropia $E_A(\theta)$ ¹¹.

Em cada temperatura, γ foi obtida a partir de integração numérica da equação (II.4). A dependência de γ com a temperatura está representada na figura II.22. Os valores de γ aqui obtidos são significativamente diferentes daqueles deduzidos a partir de K_1 e K_2 usualmente encontrados na literatura.

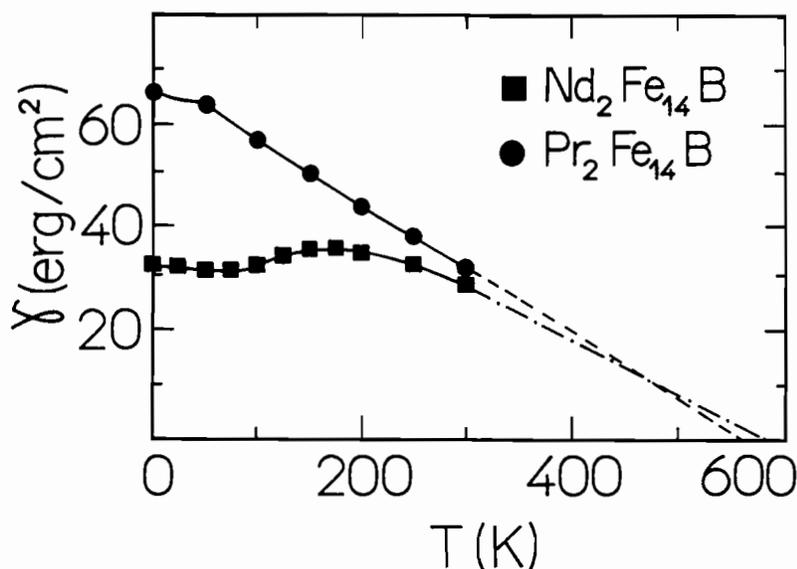


Figura II.22 - Novos valores de $\gamma(T)$ para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ obtidos a partir dos valores de $E_A(\theta)$ calculados por Cadogan et al. (1988).

Usando estes novos valores de γ , nós ajustamos a equação (I.45) aos pontos experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs com Nd. O novo ajuste é apresentado na figura II.23. A figura II.23.a corresponde ao ajuste efetuado com os dados referentes ao ímã $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, enquanto a

¹¹Cadogan e colaboradores (1988) utilizaram uma expansão mais sofisticada para a determinação da energia de anisotropia $E_A(\theta)$, a saber:

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K_2 \cos 4\phi) \sin^4 \theta + (K_3 + K_3 \cos 4\phi) \sin^6 \theta.$$

figura II.23.b corresponde ao ajuste com o ímã $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$. O ajuste é muito bom, mesmo abaixo da temperatura de reorientação de spin $T = 135$ K. Os parâmetros α e N_{eff} obtidos através do ajuste são apresentados na tabela II.5. Estes novos valores são significativamente diferentes dos anteriormente deduzidos utilizando γ calculado a partir dos valores de K_1 e K_2 .

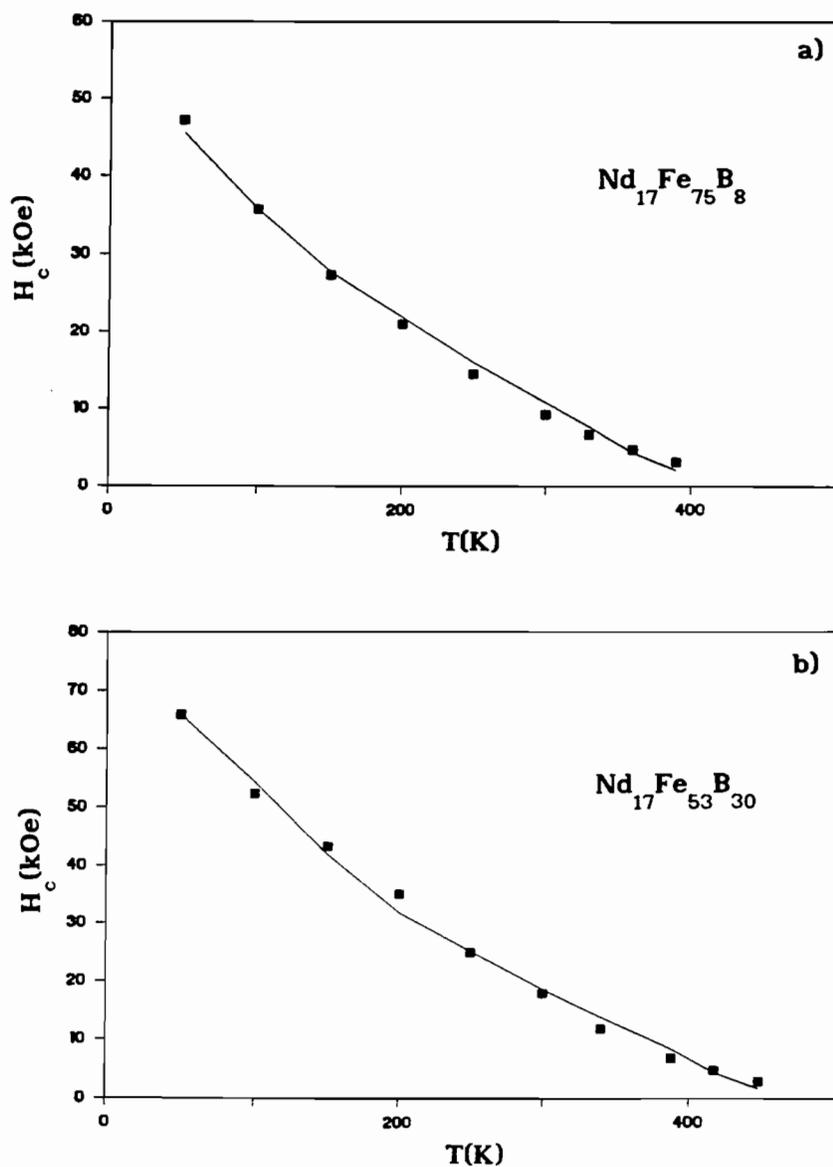


Figura II.23 - Ajuste dos valores experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs (a) $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e (b) $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ utilizando os novos valores de $\gamma(T)$.

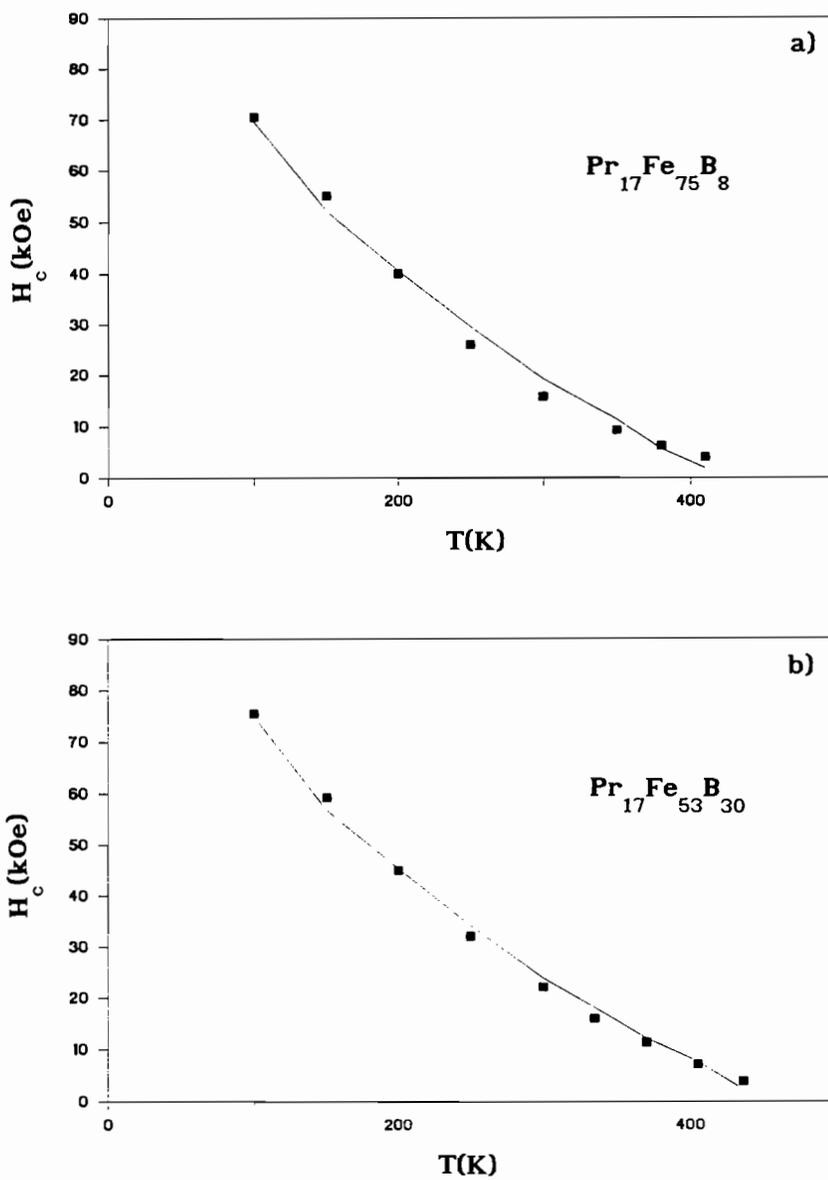


Figura II.24 - Ajuste dos valores experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs (a) $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e (b) $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ utilizando os novos valores de $\gamma(T)$.

Na figura II.24 está representado o novo ajuste da equação (I.45) aos pontos experimentais de $H_c(T)$ para os ímãs com Pr. O mesmo procedimento utilizado no caso dos ímãs com Nd, também foi empregado aos ímãs com Pr. O valor de A em $T = 0$ K usado para o cálculo de γ foi o mesmo utilizado para o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e também neste caso $A(T)$

para temperaturas mais altas foi assumida proporcional a $[M_s(T)/M_s(0)]^2$. Na figura II.24.a apresentamos o ajuste efetuado com os dados referentes ao ímã $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, enquanto na figura II.24.b o ajuste com o ímã $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$. Os parâmetros α e N_{eff} obtidos através do ajuste são apresentados na tabela II.5.

Composição	α	N_{eff}
$\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$	$0,86 \pm 0,03$	$0,71 \pm 0,08$
$\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$	$1,20 \pm 0,04$	$1,07 \pm 0,09$
$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$	$1,06 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$
$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$	$1,08 \pm 0,04$	$1,0 \pm 0,1$

Tabela II.5 - Valores de α e N_{eff} para os ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ no intervalo de temperaturas 4,2 K e T_c , calculados a partir de novos valores de $\gamma(T)$.

A.3) Discussão final sobre os valores de α e N_{eff} obtidos via o modelo fenomenológico de Givord e colaboradores

Utilizando os valores de $\gamma(T)$ obtidos diretamente das curvas experimentais de $M(H)$, os valores de α obtidos através dos ajustes de $H_c(T)$ apresentam valores em torno de 1 tanto para os ímãs com Nd quanto para os ímãs com Pr. No caso dos ímãs com Nd, estes valores são bem maiores do que os valores de α obtidos quando γ foi calculado diretamente dos valores de K_1 e K_2 . Já no caso dos ímãs com Pr, os valores de α ajustados utilizando novos valores de γ são menores.

Quanto a N_{eff} , os valores ajustados utilizando os novos valores de $\gamma(T)$ são significativamente maiores. No caso dos ímãs com Nd, os novos valores de N_{eff} chegam a ser 4 vezes maior do os apresentados na tabela II.3. Já nos ímãs com Pr, estes valores chegam

a ser o dobro dos anteriores. Este resultado se mostrará mais interessante após a análise de resultados do estudo alternativo de campos dipolares nestes ímãs. Na verdade, estes valores de N_{eff} levam a valores de H_d muito maiores do que se poderia esperar para um estado de magnetização homogênea nas vizinhanças de H_c .

II.2.2.B - Valores de S_v levando em conta $v \approx \delta^3$

Como mencionamos no capítulo I, Givord e colaboradores (1987a) mostraram experimentalmente que, em baixas temperaturas, o volume de ativação v é proporcional a δ^3 , sendo δ a espessura da parede de domínio. Com base neste resultado é possível se definir o seguinte parâmetro:

$$S'_v = kT / \delta^3 M_s \quad (\text{II.5})$$

que pode ser comparado a S_v . A fim de avaliar S'_v , δ foi calculado de forma similar à usada para obter γ na secção A.2), a partir da expressão:

$$\delta = \sqrt{A} \int d\theta / \sqrt{E_A(\theta)} \quad (\text{II.6})$$

onde os limites de integração foram escolhidos de forma que a parede de domínio inclua 99% de sua energia. Os valores de $\delta(T)$ calculados para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são apresentados na figura II.25.

Na figura II.26, apresentamos os valores de S'_v para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. É interessante notar que o comportamento calculado de S'_v é bastante parecido com o comportamento experimental de S_v para os ímãs com Nd e Pr apresentado nas figuras II.18 e II.19. Além disso, as magnitudes de S_v e S'_v estão em boa concordância para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e os ímãs com Nd. Entretanto, para o caso de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e os ímãs com Pr os valores de S'_v são maiores do que os de S_v por um fator da ordem de 3. Este comportamento é consistente com o fato freqüentemente observado que $v \approx 5\delta^3$ (Givord *et al.*, 1991).

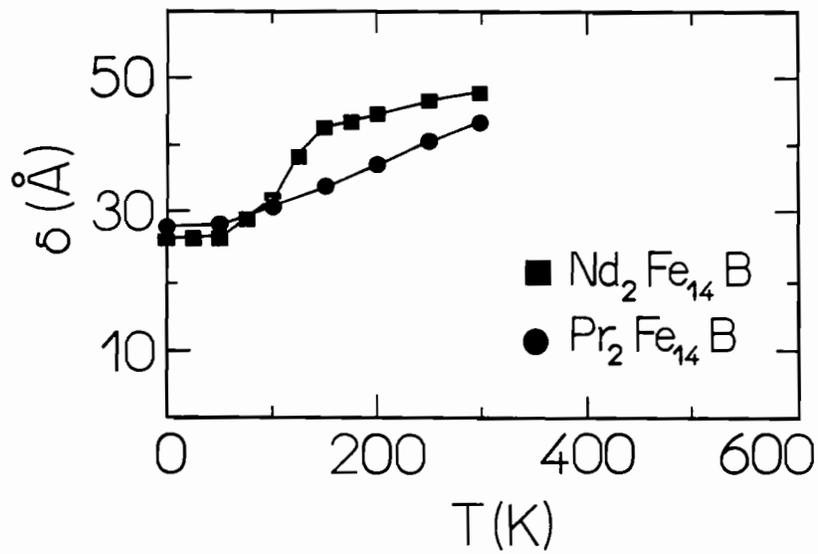


Figura II.25 - Valores de $\delta(T)$ para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ obtidos a partir dos valores de $E_A(\theta)$ calculados por Cadogan et al. (1988).

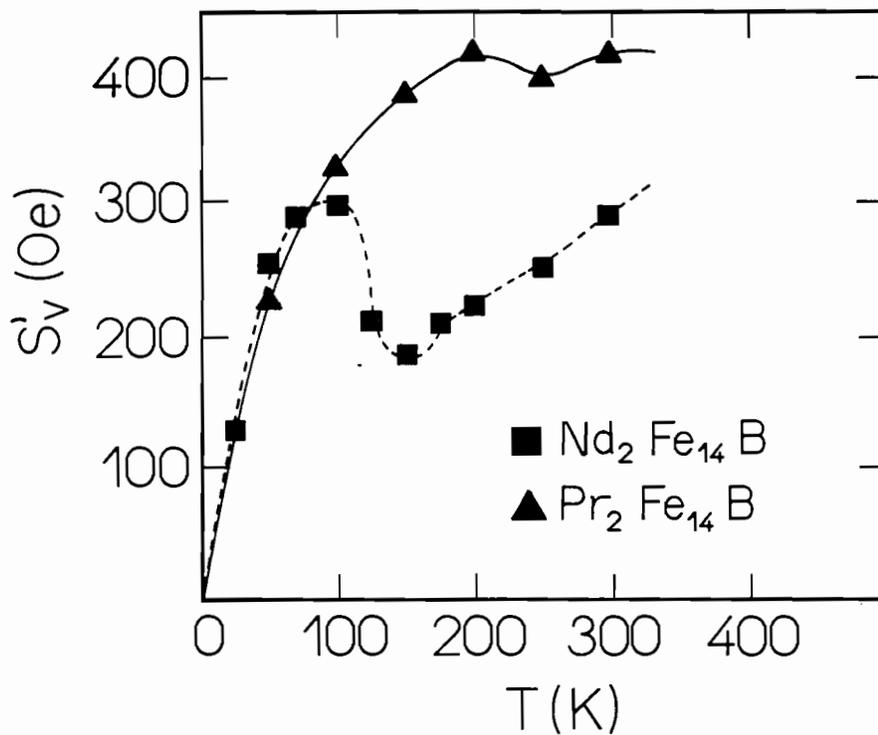


Figura II.26 - Valores de $S'_v(T)$ para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

II.2.3 - Resultados experimentais e análise do método alternativo de avaliar os campos dipolares nos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$

Nas figuras II.27.a e II.27.b, apresentamos as curvas de desmagnetização para o ímã $Pr_{17}Fe_{75}B_8$, obtidas a $T = 175$ K para um $H_{sat} = 7$ kOe, para duas situações experimentais diferentes. Na figura II.27.a está representada a situação (I) (como denominada na seção II.1.3 deste capítulo) onde os grãos são multidomínios no estado termicamente desmagnetizado e a saturação é obtida em um estado de magnetização quase homogêneo. Na figura II.27.b está representada a situação (II) onde metade dos grãos estão saturados na direção do campo de saturação positivo H_{sat} e a saturação dos grãos remanescentes é obtida em um campo negativo de forma que a magnetização na amostra como um todo é aproximadamente zero.

A fração de grãos saturados $N\%$ tanto na situação (I) quanto na situação (II) pode ser determinada através da seguinte relação:

$$N\% = \Delta M / \Delta M + \Delta M'. \quad (II.7)$$

A fração de grãos saturados $N\%$ em função do campo de saturação H_{sat} é apresentada na figura II.28 para as situações experimentais (I) e (II). No ponto coercivo, $N\% = 50\%$, ou seja $M = 0$, e o campo dipolar H_d é numericamente igual ao campo de saturação H_{sat} . Assim, no caso do ímã $Pr_{17}Fe_{75}B_8$, o campo dipolar obtido através destas medidas é 6 kOe e 19 kOe para as situações (I) e (II), respectivamente, e para $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$, estes valores são 8 kOe e 18 kOe.

Os campos dipolares obtidos através da situação experimental (II) concordam bem com os valores obtidos através da análise de $H_c(T)$ via o modelo fenomenológico de Givord e colaboradores, lembrando que $N_{eff} M_s$ é o campo dipolar. Para o ímã $Pr_{17}Fe_{75}B_8$, sendo $M_s \approx 1,3$ kG teremos um campo dipolar $N_{eff} 4\pi M_s = 1,12 \times 16 \approx 18$ kOe, enquanto via este método alternativo o valor obtido foi 19 kOe. Para o ímã $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$, estes valores são 16,5 kOe e 18 kOe, respectivamente. Estes resultados confirmam que interações dipolares relativamente grandes estão envolvidas no processo de inversão da magnetização destes ímãs. Isto pode ser atribuído ao fato que a saturação de um grão requer que o campo aplicado sobreponha o campo dipolar na parte

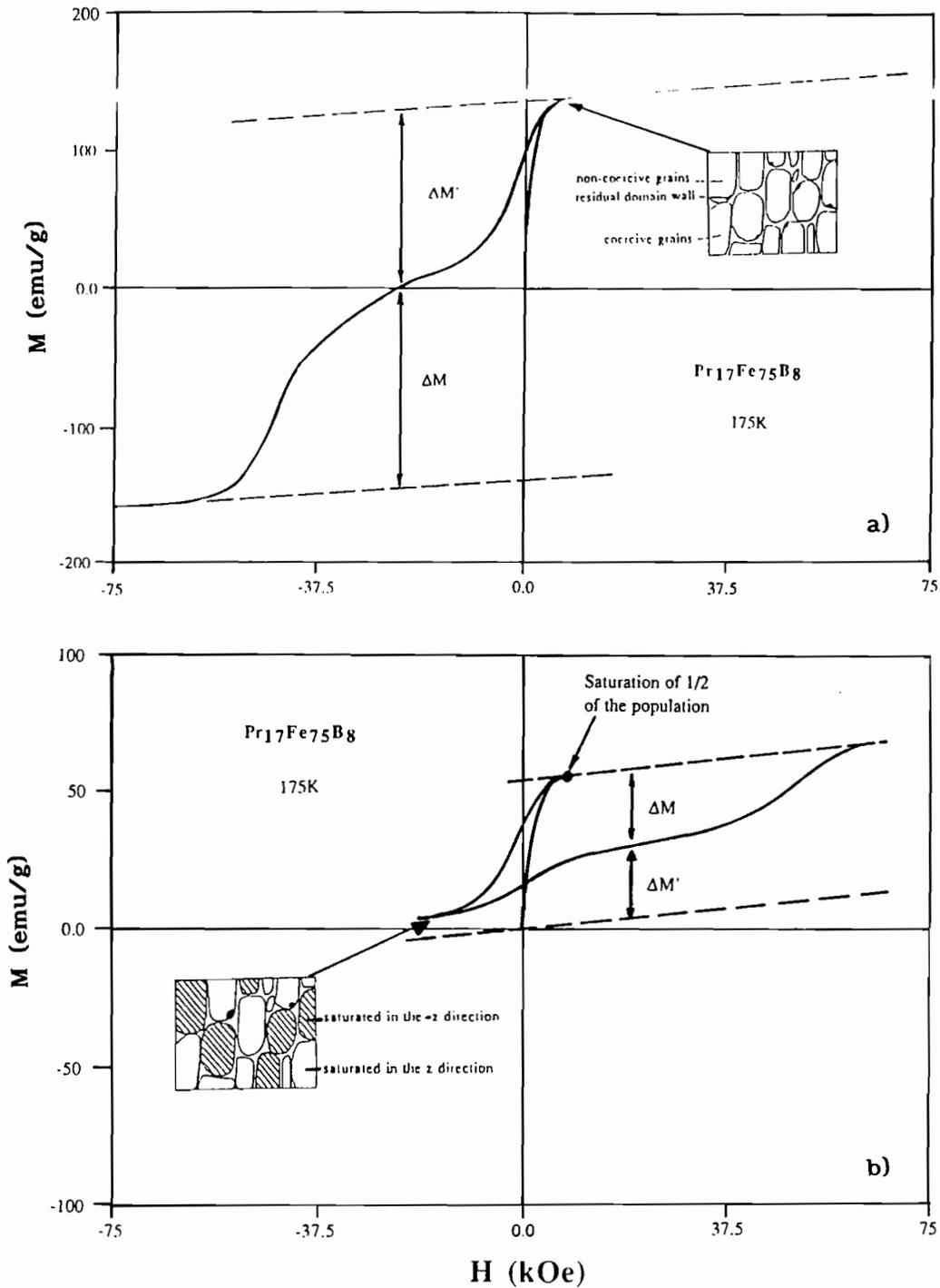


Figura II.27 - Curvas de desmagnetização do ímã $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ obtidas em $T = 175\text{K}$ para (a) situação (I) e (b) situação (II) (Givord *et al.*, 1992).

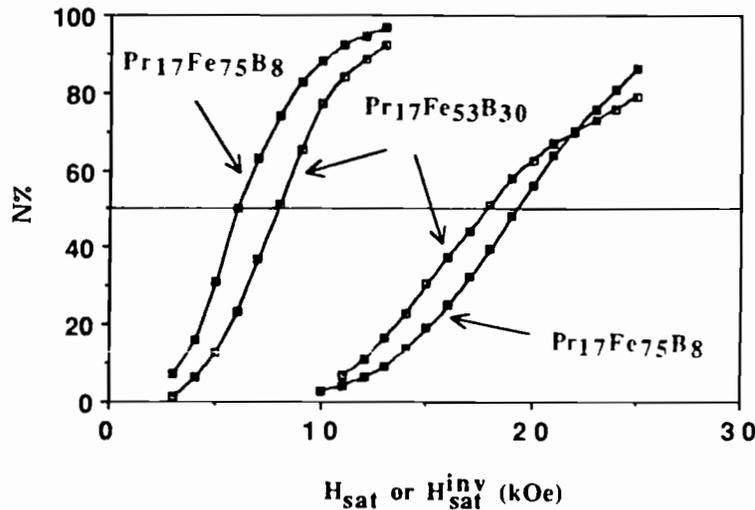


Figura II.28 - Fração de grãos saturados $N\%$ em função do campo de saturação H_{sat} dos ímãs $Pr_{17}Fe_{75}B$ e $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$ para as situações experimentais (I) e (II) (medidas realizadas à temperatura ambiente) (Givord *et al.*, 1992).

mais desfavorável do grão. Além disso, o grande aumento nas interações dipolares na situação (II) com relação à situação (I) pode ser relacionada ao caráter altamente heterogêneo do estado de magnetização correspondente.

Estes valores de campos dipolares podem ser comparados aos valores deduzidos para um estado de magnetização homogêneo (Ramesh e Srikrishna, 1988) como discutido na seção I.3.5 do capítulo I. O campo desmagnetizante total de um corpo homogêneo cujo fator desmagnetizante é N e a magnetização instantânea é M pode ser determinado através da equação (I.48):

$$H_d = -N (M_s - M).$$

Para uma amostra esférica, esta relação leva a um campo dipolar da ordem de 2 kOe na situação (I) e 6 kOe na situação (II). Estes valores são muito menores do que os valores obtidos experimentalmente. Novamente atribuímos estas diferenças ao caráter extremamente heterogêneo do estado de magnetização do ímã.

II.2.4 - Resultados experimentais e análise
da dependência angular de H_c nos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$

Nas figuras II.29.a e II.29.b, apresentamos os valores experimentais da dependência angular de H_c para os ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$, respectivamente, medidos em $T = 175$ K e 300 K. Analisando estas figuras, vemos que para $Nd_{17}Fe_{75}B_8$, $H_c(\theta)/H_c(0)$ aumenta uniformemente e atinge um valor 1,8 para $\theta = \pi/2$ quando $T = 300$ K, enquanto para $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$, esta quantidade alcança o valor 1,3. Em ambos os casos, o comportamento das curvas de $H_c(\theta)$ é crescente e constante, e consistente com a dependência $1/\cos\theta$ para h_c em um monocristal. Este comportamento foi descrito na seção A.3.1, do capítulo I, onde consideramos o mecanismo de aprisionamento da parede de domínio na fronteira de grão em situações nas quais $h_c \ll H_A$.

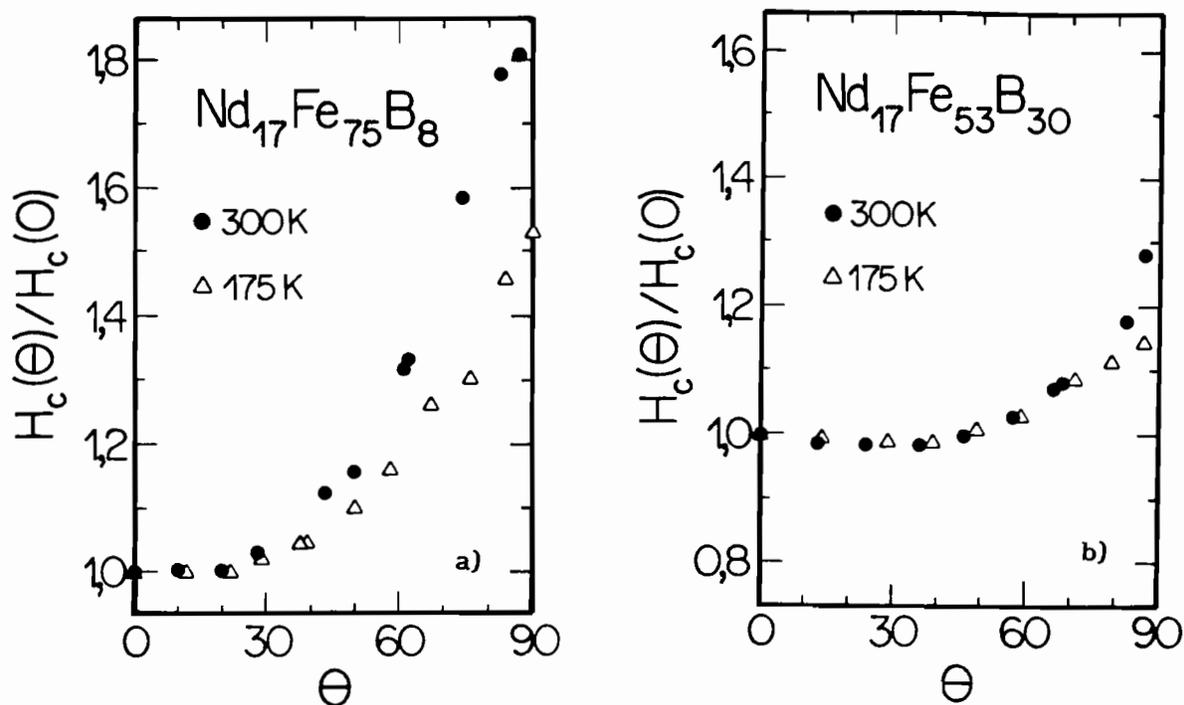


Figura II.29 - Dependência angular normalizada do campo coercivo $H_c(\theta)/H_c(0)$ versus o ângulo θ medida em $T = 175$ K e 300 K para os ímãs (a) $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e (b) $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$.

Efeitos de desvio dos spins ("*spin canting effects*", mencionado no capítulo I como "rotação de momentos") podem reduzir o aumento em $H_c(\theta)/H_c(0)$ quando H_c se torna comparável ao campo de anisotropia, como vimos na seção A.3.2. Estes efeitos explicam o fato de $H_c(\theta)/H_c(0)$ aumentar menos em $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$, onde $H_c/H_A \approx 1/5$ em $T = 300$ K, do que em $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ onde $H_c/H_A \approx 1/10$ em $T = 300$ K. Este efeito também pode ser confirmado ao compararmos a dependência angular de H_c do ímã $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e do ímã $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{71}\text{Al}_2\text{B}_7$ (Elbaz *et al.*, 1991). Na figura II.30, apresentamos $H_c(\theta)/H_c(0)$ para estes dois ímãs. Para $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, $H_c = 8,7$ kOe em $T = 300$ K, enquanto para $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{71}\text{Al}_2\text{B}_7$, $H_c = 17,2$ kOe em $T = 290$ K, ou seja, a relação H_c/H_A em $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ é muito menor do que em $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{71}\text{Al}_2\text{B}_7$. Podemos observar que $H_c(\theta)/H_c(0)$ atinge um valor 1,8 no caso do ímã $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, e para o ímã $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{71}\text{Al}_2\text{B}_7$, $H_c(\theta)/H_c(0)$ aumenta bem menos à medida que θ aumenta. Isto confirma a importância dos efeitos de desvio dos spins (rotação de momentos).

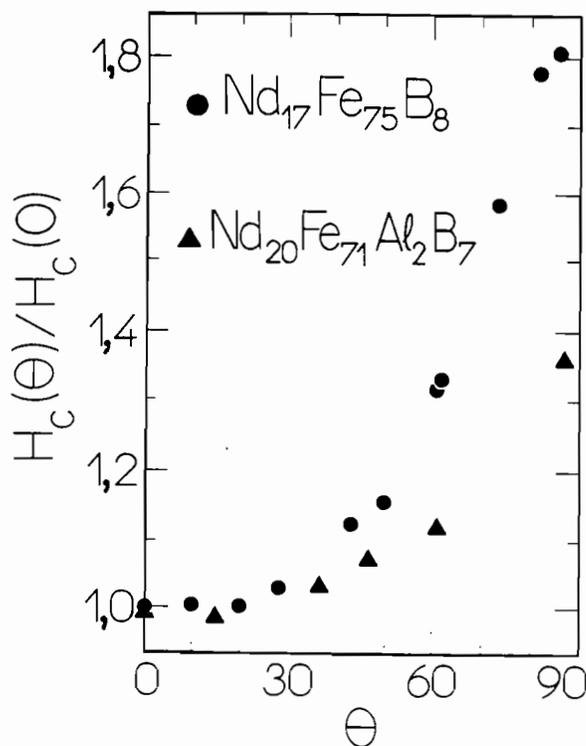


Figura II.30 - Dependência angular normalizada do campo coercivo $H_c(\theta)/H_c(0)$ versus θ medida para os ímãs $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{71}\text{Al}_2\text{B}_7$ em $T = 300$ K (Elbaz *et al.*, 1991).

Nas figuras II.31.a e II.31.b, apresentamos os valores experimentais de $H_c(\theta)/H_c(0)$ para os ímãs $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$, respectivamente, medidos em $T = 4,2$ K, 175 K e 300 K. Para $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, $H_c(\theta)$ aumenta uniformemente a $1,5 H_c(0)$ quando $T = 300$ K, enquanto para $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$, $H_c(\theta)/H_c(0)$ atinge o valor 1,3 para $\theta = \pi/2$. Estes comportamentos em $T = 300$ e 175 K são similares ao encontrado nos ímãs com Nd, e também pode ser explicado em termos da lei $1/\cos\theta$ para grãos individuais onde estão presentes os efeitos de "spin canting". Em baixas temperaturas ($T = 4,2$ K), $H_c(\theta)$ decresce à medida que θ cresce de 0 a $\pi/4$, e em seguida $H_c(\theta)$ cresce para ângulos maiores que $\pi/4$.

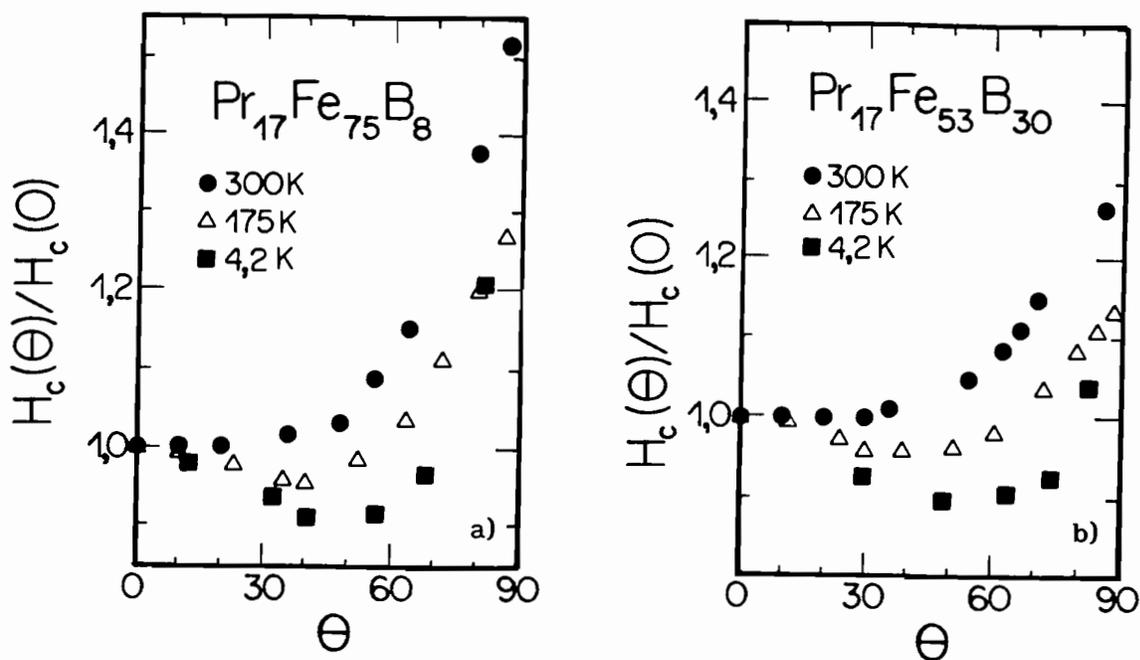


Figura II.31 - Dependência angular normalizada do campo coercivo $H_c(\theta)/H_c(0)$ versus θ medida em $T = 4,2$, 175 e 300 K para os ímãs (a) $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ e (b) $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$.

Comparando este comportamento com os modelos expostos na seção I.3.6.B do capítulo I vemos que nenhum dos modelos reproduz satisfatoriamente o comportamento de $H_c(\theta)$ em baixas temperaturas para os ímãs com Pr. Este comportamento não era esperado uma vez que os ímãs com Pr possuem distribuições de orientações dos grãos cuja

largura σ está em torno de 16° (Politano, 1989)¹², ou seja o mesmo valor considerado por Tenaud (1988) na elaboração dos modelos descritos no capítulo I. Martinek *et al.* (1990), utilizando uma outra abordagem para os cálculos de $H_c(\theta)$, conseguem explicar o comportamento a 4,2 K para os ímãs com Pr levando em consideração detalhes da microestrutura do ímã.

II.2.5 - Comparação de nossos resultados obtidos para os ímãs

$R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) com os resultados obtidos por Sagawa, Hirosawa e colaboradores, e por Kronmüller e colaboradores

Kronmüller e colaboradores enfrentam dois grandes problemas em seu método microestrutural de análise da coercividade dos ímãs RFeB. O primeiro é a dependência com a temperatura dos parâmetros α_K e α_Ψ . Como vimos anteriormente, $\alpha_\Psi(T)$ pode ser contornada ao estudarmos sistemas onde as constantes de anisotropia de ordem mais alta (K_2, K_3, \dots) são desprezíveis. Contudo, o mesmo argumento não se aplica a α_K , que realmente varia com a temperatura, e assim não é possível estabelecer um só valor para todo intervalo de temperaturas onde se realizou o estudo de $H_c(T)$. Para temperaturas entre 175 e 400 K, em geral, estes autores obtêm valores para $\alpha(T)$ maiores que 0,3, que indicam o mecanismo de nucleação responsável pela inversão da magnetização nos ímãs NdFeB. O segundo problema se refere aos valores de N_{eff} que, em geral, são bastante grandes ($N_{eff} \geq 4\pi$), considerando-se que o fator desmagnetizante máximo para um elipsóide é 4π ¹³. Eles tentam explicar estes altos valores de N_{eff} em termos de

¹²Os valores de σ para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) foram determinados pelo aluno de iniciação científica Rodolfo Politano do LMM-IFUSP. Ele também determinou a largura $\sigma \approx 18^\circ$ para os ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$.

¹³Lembramos que as unidades utilizadas neste trabalho estão no sistema gaussiano de unidades (CGS), e portanto para um elipsóide $N_a + N_b + N_c = 4\pi$, enquanto que no MKS, $N_a + N_b + N_c = 1$.

cálculos que fornecem altíssimos valores de campos desmagnetizantes devido aos cantos vivos presentes nos grãos.

Sagawa, Hirosawa e colaboradores, que utilizam uma versão simplificada do modelo de Kronmüller e colaboradores, na qual a dependência de α com a temperatura é desprezada, somente encontram razoável sucesso analisando ímãs de PrFeB onde as constantes de anisotropia de ordem mais alta (K_2, \dots) são desprezíveis. Estes autores estudam o comportamento de α e N_{eff} (no caso deles α e N_{eff} são denominados c e N respectivamente) para ímãs PrFeB em função de vários parâmetros, tais como: diferentes teor de boro nos ímãs, diferentes tamanhos de grão da fase ϕ , diferentes tempos de sinterização e diferentes tempos de tratamento térmico. Eles encontraram que à medida que o teor de boro aumenta, tanto c quanto N_{eff} aumentam, pois o aumento de boro tende a isolar os grãos de ϕ via a fase η . À medida que aumenta o tempo de sinterização, c e N_{eff} diminuem, o que sugeriu que uma saída para melhorar H_c seria tentar manter o tamanho do grão pequeno (diminuindo assim o valor de N) e fazer com que sua forma fosse mais arredondada e sua superfície o mais lisa e livre de defeitos possível (aumentando assim o valor de c). Segundo estes autores, o aumento no tempo do tratamento térmico aumenta N , mas não altera c de forma significativa. Devido a este grande número de parâmetros testados por estes autores os valores de c e de N apresentam valores bastante variados.

Na figura II.32, apresentamos para efeito de comparação, ajustes realizados para o ímã $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ por Sagawa, Hirosawa e colaboradores onde são apresentados os valores dos parâmetros c e N , e por Kronmüller e colaboradores onde são apresentados os valores de r_o e N (estes valores são fornecidos no MKS). Para o caso em que $2\pi r_o > \delta$, α_k pode ser expresso por $\alpha_k = \delta/\pi r_o$, contudo fica difícil estimar um valor para α_k , já que δ depende da temperatura. Podemos observar que o ajuste obtido por Kronmüller e colaboradores é melhor do que o ajuste obtido por Sagawa, Hirosawa e colaboradores, apesar de seus valores de N_{eff} extremamente grandes.

Quanto a este trabalho, obtivemos valores de α e N_{eff} utilizando o modelo fenomenológico de Givord e colaboradores para os ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr; x = 8, 30$), ou seja, ímãs com Nd e Pr e com diferentes teores de boro. As condições do processo de

sinterização e do tratamento térmico a que foram submetidos estes ímãs foram as mesmas, o que é um fator interessante uma vez que utilizamos um modelo que não considera a microestrutura dos sistemas em estudo. No modelo de Givord e colaboradores, o parâmetro α independe da temperatura, contudo é preciso lembrar que este modelo é construído sobre outras bases. Givord e colaboradores consideram os efeitos da ativação térmica e a dependência da magnetização com o tempo através de medidas do coeficiente de viscosidade magnética S_v , e também consideram a dependência com a temperatura da energia da parede de domínio γ .

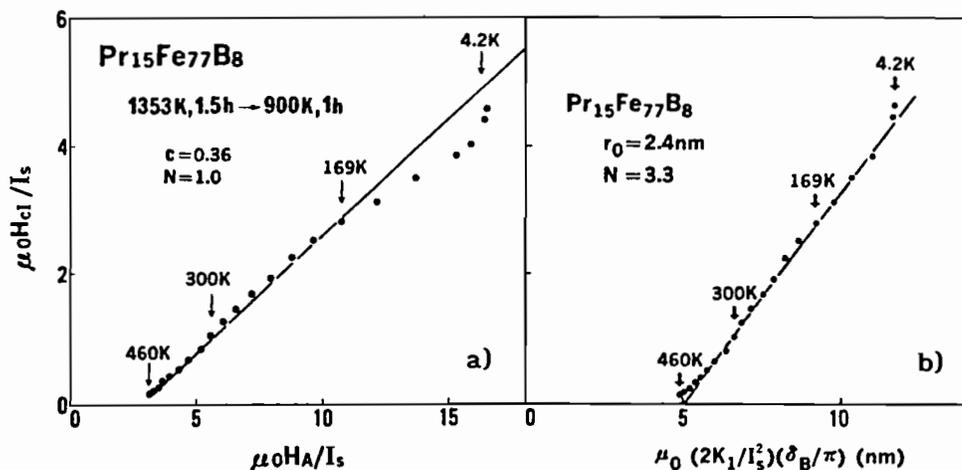


Figura II.32 - Ajuste de $H_c(T)$ para o ímã $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ segundo (a) o modelo de Sagawa, Hirosawa *et al.*, (b) o modelo de Kronmüller *et al.*, (Sagawa e Hirosawa, 1988a).

Utilizando valores de $\gamma(T)$ obtidos diretamente de curvas experimentais $M(H)$, nossos dados experimentais apresentaram uma boa concordância com o modelo de Givord e colaboradores. Consideramos nossos valores de α e N_{eff} bastante consistentes. Comparando os valores dos campos dipolares obtidos a partir desta análise de $H_c(T)$ com os obtidos através do estudo de curvas de desmagnetização obtidas para diferentes H_{sat} , vemos que eles apresentam uma boa concordância.

CAPÍTULO III - SISTEMAS Nd-Fe E Nd-Fe-B - FASES INTERGRANULARES

Para um maior entendimento dos mecanismos de coercividade que atuam nos ímãs sinterizados RFeB, é fundamental que tenhamos conhecimento da microestrutura da fase intergranular rica em Nd. Esta fase é líquida durante o processo de sinterização e sua fração volumétrica no ímã é da ordem de 5%. Questões importantes relacionadas a esta fase são a ocorrência de fases magnéticas adicionais nas regiões intergranulares e o papel destas regiões no desenvolvimento das propriedades magnéticas dos ímãs. A esta segunda questão, podemos relacionar uma terceira que é entender o efeito do tratamento térmico a 600°C sobre a microestrutura intergranular, uma vez que este tratamento é conhecido por aumentar significativamente a coercividade intrínseca dos ímãs. A superfície dos grãos de ϕ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e as regiões intergranulares foram intensamente estudadas via microscopia eletrônica de transmissão (TEM), na tentativa de se resolver estas questões.

Como foi visto no capítulo II, o tratamento térmico a 600°C é a última etapa do processo de fabricação dos ímãs RFeB, e segundo Sagawa e colaboradores (1984a), permite elevar a coercividade ao seu valor máximo. Muitos pesquisadores apresentaram diferentes explicações para o aumento da coercividade devido a este tratamento térmico pós-sinterização. Hiraga e colaboradores (1985b), utilizando microscopia eletrônica de transmissão (TEM), descobriram uma fase cúbica de corpo centrado (bcc) em forma de discos ("platelets"), que estaria cobrindo os grãos de ϕ após a sinterização. Com o tratamento térmico esta fase seria dissolvida e H_c aumentaria. Contudo, em um trabalho posterior, estes autores chamaram a atenção para o fato que a fase bcc na verdade era um artefato devido à oxidação da amostra (Sagawa, 1987c). Sagawa e Hirosawa (1988b; Hirosawa e Tsubokawa, 1990) afirmam, também a partir de observações via TEM, que com o tratamento térmico a 600°C ocorre uma diminuição dos cantos vivos existentes nos grãos de ϕ . Utilizando este resultado em conjunto com seu modelo que descreve a coercividade em função da temperatura, estes autores concluíram que o efeito benéfico do tratamento térmico seria a diminuição do fator desmagnetizante efetivo N_{eff} e o conseqüente

aumento em H_c .

Outros autores encontraram um grande número de diferentes fases presentes nas regiões intergranulares: Nd_2O_3 , $NdFe_4B_4$ (η), muitas fases ricas em Nd, Fe- α , e fases exóticas com cloro, fósforo e enxofre (Fidler, 1987). Ramesh e colaboradores (1987) anunciaram a existência de uma fase cúbica de face centrada (fcc) e de uma fase bcc na região intergranular. A composição da fase fcc foi dada como aproximadamente 30% em ferro e 70% em neodímio e uma significativa quantidade de oxigênio. Quanto à fase bcc, eles concluíram que se tratava de um artefato devido à preparação da amostra para estudos com TEM ("ion milling artefact"). Schneider e colaboradores (1987c) levantaram a possibilidade da existência de fases ferromagnéticas estabilizadas por oxigênio nas regiões intergranulares dos ímãs sinterizados NdFeB, a partir de estudos de equilíbrio de fases nos sistemas Nd-Fe, Nd-Fe-B e Nd-Fe-O. Eles discutiram a presença de uma fase observada em ligas Nd-Fe, com composição em torno do eutético Nd-Fe, temperatura de Curie em torno de 235°C, e cuja estabilidade foi erroneamente atribuída à presença de oxigênio nas ligas (Schneider *et al.*, 1988). Estas ligas foram estudadas porque a região intergranular dos ímãs NdFeB, inicialmente chamada de "fase rica em Nd", possui composição aproximada à composição do eutético. Na verdade, o material nas regiões intergranulares possui uma microestrutura bastante complexa abaixo da temperatura de solidificação do eutético, que para Schneider e colaboradores (1987a,b) é em torno de 650°C e para Landgraf e colaboradores (1991a) é em torno de 690°C como mencionado anteriormente. As dificuldades encontradas na investigação desta microestrutura intergranular surgem do fato que a fração volumétrica desta importante parte do ímã é muito pequena.

Até agora duas maneiras diferentes de estudar este produto da solidificação do líquido residual têm sido utilizadas. Investigações utilizando TEM mostraram a presença de um grande número de diferentes fases nas regiões intergranulares dos ímãs sinterizados NdFeB. Entretanto, ainda existe a questão de se os resultados são representativos para o ímã. Outra possibilidade de obter informação a respeito da microestrutura destas regiões intergranulares são as investigações modelo, usando ligas com a composição aproximada à da fase líquida na temperatura de sinterização. Estas ligas são ricas em

Nd. Através deste método, essa parte do ímã, que em outras condições é difícil de investigar devido à sua fração volumétrica reduzida, pode ser estudada. É possível preparar amostras com uma fração volumétrica próxima a 100% do produto de solidificação rico em Nd. Devido à fração volumétrica muito maior das fases é possível medir suas propriedades. Estes resultados podem ser extrapolados para os ímãs reais.

Como foi mencionado na parte introdutória deste trabalho, em meados de 1988, o grupo de pesquisadores do LMM-IFUSP iniciou um estudo visando entender o papel das fases intergranulares nas propriedades dos ímãs sinterizados NdFeB. Este esforço foi motivado pela estada de um ano do Dr. Gerhard Schneider no LMM-IFUSP. O trabalho com as fases intergranulares abordou inicialmente o estudo das fases nos sistemas binário Nd-Fe e ternário Nd-Fe-B¹. Com a obtenção de resultados muito interessantes, o grupo do LMM-IFUSP estendeu estas investigações para os sistemas Pr-Fe, Pr-Fe-B, Pr-Nd-Fe-B e Nd-Fe-Al.

Neste trabalho realizamos mais especificamente o estudo magnético das fases dos sistemas binário Nd-Fe e ternário Nd-Fe-B que são encontradas nas regiões intergranulares dos ímãs permanentes NdFeB e que foram estudadas no LMM-IFUSP. Também participamos na caracterização estrutural de algumas destas fases. Observamos uma nova fase no sistema Nd-Fe: o composto intermetálico Nd_5Fe_{17} . Determinamos a temperatura de Curie T_c , a magnetização de saturação M_s a 4.2 K, a anisotropia deste composto e participamos na determinação de sua estrutura cristalina. Caracterizamos magnética e metalograficamente amostras do sistema utilizado para investigações modelo, $Nd_{80}Fe_{15}B_5^2$ (composição aproximada do líquido presente entre os grãos da fase magnética principal $Nd_2Fe_{14}B$ nos ímãs NdFeB durante o processo de sinterização), no estado bruto de fusão ("as-cast") e que foram

¹Um trabalho nos sistemas binários Pr-Fe e Ce-Fe foi desenvolvido simultaneamente pelo grupo do Prof. Sérgio Gama da UNICAMP.

²Apesar de não considerar esta notação a mais adequada para representar a composição de uma liga, esta é a forma utilizada pelos físicos e que será portanto adotada neste trabalho. Os cientistas de materiais utilizam uma notação do tipo 80at%Nd-15at%Fe-5at%B para representar a composição de uma liga, e deixam a notação do tipo $Nd_xFe_yB_{1-x-y}$ para designar a fórmula química de um composto intermetálico.

tratadas termicamente a 600°C. A dependência do campo coercivo com a temperatura das amostras tratadas foi estudada segundo o modelo fenomenológico de Givord e colaboradores e nos permitiu a identificação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como a fase coerciva neste sistema. Também estudamos $H_c(T)$ utilizando o modelo de Kronmüller e colaboradores (1988a,b), que dá ênfase à microestrutura da amostra.

Assim, neste capítulo vamos apresentar os procedimentos experimentais utilizados na investigação das fases estudadas nos sistemas Nd-Fe e Nd-Fe-B e que estão presentes nas regiões intergranulares dos ímãs NdFeB, bem como os resultados experimentais. Será visto que um entendimento do sistema binário Nd-Fe é fundamental para a interpretação do desenvolvimento das fases na parte rica em Nd do sistema ternário Nd-Fe-B.

III.1 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As amostras estudadas neste trabalho foram confeccionadas no LMM-IFUSP através da fusão de seus elementos constituintes utilizando um forno de arco voltaico (Villas-Boas Gomes, 1988; Schneider *et al.*, 1989a). As purezas dos elementos iniciais eram: neodímio, 99,9%; ferro, 99,98%; e boro, 99%. O limite máximo aceitável de perda de massa no processo de fusão foi de 1%. Quando submetidas ao tratamento térmico a 600°C, as amostras foram envoltas em folha de tântalo e encapsuladas em quartzo, sendo que a atmosfera no interior da cápsula era de argônio³. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno resistivo, onde a temperatura foi controlada por um termopar chromel-alumel. Estes tratamentos foram finalizados com a imersão da cápsula em água.

³ A técnica de encapsulamento das amostras é supervisionada no LMM-IFUSP pelo engenheiro Sérgio Antonio Romero. Com a utilização dessa técnica, as amostras podem ser submetidas a tratamentos com duração de semanas, garantindo assim uma maior homogeneidade, sem a necessidade de um sistema de alto vácuo ou de uma atmosfera inerte controlada durante o processo.

III.1.1 - Experimentos realizados com as ligas do sistema binário Nd-Fe

Com as ligas do sistema binário Nd-Fe foram realizadas os seguintes experimentos:

(i) medidas da dependência da magnetização com a temperatura a fim de determinar a temperatura de Curie das fases presentes nestas ligas. Como no caso dos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr; x = 8, 30$), as medidas de M versus T nestas ligas foram realizadas em atmosfera de argônio usando o magnetômetro de amostra vibrante acoplado ao forno resistivo do LMM-IFUSP e a temperatura de Curie T_c das fases ferromagnéticas foi determinada utilizando o efeito "Kink" (Wojtowicz e Rayl, 1968; Praddaude e Foner, 1976). O campo externo utilizado a fim de se obter 10% da magnetização de saturação M_s foi entre 50 e 150 Oe.

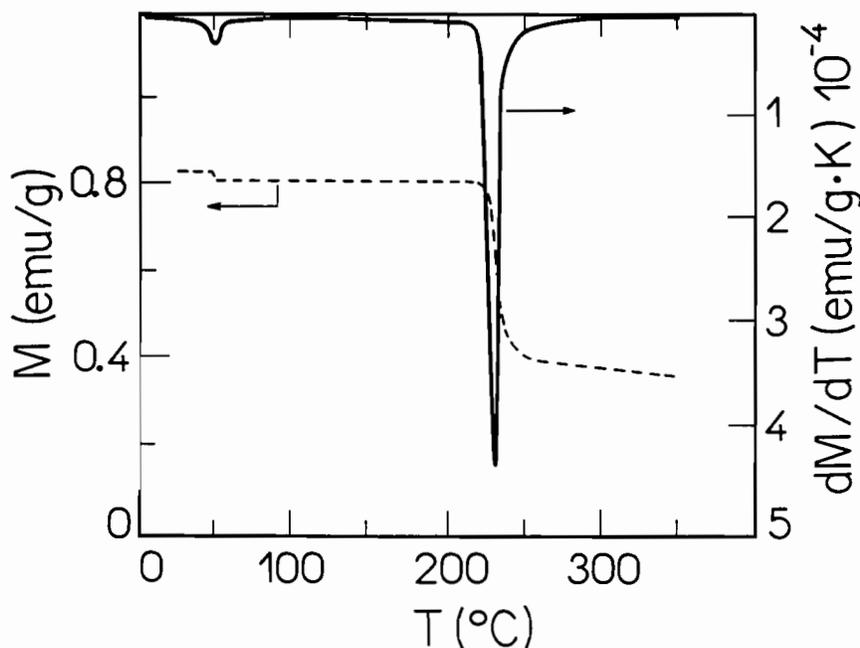


Figura III.1 - Estudo da dependência da magnetização com a temperatura da amostra $Nd_{80}Fe_{20}$ tratada termicamente a $600^{\circ}C$ durante 24 horas. (---) M versus T ; (—) dM/dT versus T .

Como estas ligas podem apresentar um certo número de fases ferromagnéticas, diferentes "joelhos" ("kinks") podem surgir no intervalo de temperatura estudado. Dessa forma, para que possamos

detectar todas as fases ferromagnéticas presentes nestas ligas, inclusive as que estão presentes em pequenas quantidades, calculamos numericamente a derivada dM/dT e identificamos os mínimos na curva dM/dT versus T com a temperatura de Curie destas fases. Os valores dos erros envolvidos nesta determinação, em geral da ordem de 1 a 2°C, correspondem à meia largura à meia altura dos mínimos nas curvas dM/dT . Um exemplo de curva M versus T e dM/dT versus T é apresentado na figura III.1;

(ii) medidas da dependência da magnetização com o campo aplicado, no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e a temperatura de Curie T_c , para determinar a magnetização de saturação M_s e o campo coercivo de algumas destas fases;

(iii) medidas de difração de raios X para determinar a estrutura cristalina e a anisotropia de uma destas fases.

III.1.2 - Experimentos realizados com a liga $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ - sistema utilizado para investigações modelo

Com as ligas do sistema ternário Nd-Fe-B foram realizadas os seguintes experimentos:

(i) medidas da dependência da magnetização com a temperatura a fim de determinar a temperatura de Curie das fases presentes nestas ligas, como realizadas nas amostras do sistema binário Nd-Fe;

(ii) medidas da dependência da magnetização com o campo aplicado, no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e a temperatura de Curie T_c , para determinar a magnetização de saturação M_s e a dependência do campo coercivo com a temperatura das fases presentes nestas ligas ;

(iii) medidas de dependência da magnetização com o tempo, no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e a temperatura de Curie T_c a fim de determinar a dependência do coeficiente de viscosidade magnética S_v com a temperatura neste sistema;

(iv) estudos de microscopia óptica para determinar a microestrutura deste sistema.

III.1.3 - Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas realizadas com estas ligas acima da temperatura ambiente foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP (LMM-IFUSP), utilizando um magnetômetro de amostra vibrante, um eletroímã, um forno resistivo acoplado ao magnetômetro e um sistema de aquisição de dados desenvolvido no LMM-IFUSP. Algumas medidas de magnetização em função do campo aplicado no intervalo entre 4,2 e 300 K foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF - Rio de Janeiro) utilizando um magnetômetro de amostra vibrante acoplado a uma bobina supercondutora. As outras medidas magnéticas no intervalo entre 4,2 e 300 K foram realizadas no Laboratoire de Magnétisme Louis Néel (LMNN - CNRS) utilizando um magnetômetro de extração acoplado a uma bobina supercondutora. Os equipamentos utilizados nestes experimentos e seus princípios de funcionamento, bem como as medidas magnéticas realizadas nestes equipamentos, não serão detalhadas neste capítulo, uma vez que já foram descritas no capítulo II.

III.1.4 - Difração de raios X e Metalografia óptica

As medidas de difração de raios X para determinar a estrutura cristalina de uma das fases do sistema Nd-Fe foram realizadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) utilizando um difratômetro Rigaku, e no Laboratoire Structure de la Matière da Université de Savoie (situado em Annecy Le Vieux, França), utilizando um difratômetro do tipo CAD-4 Enraf Nonius equipado com um monocromador de grafite. As medidas de difração de raios X para determinar a anisotropia desta fase foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do IFUSP, utilizando um difratômetro Rigaku. Os detalhes experimentais sobre estas medidas serão apresentados na seção que trata a descoberta de uma nova fase no sistema Nd-Fe.

Os estudos de microscopia óptica foram realizados no Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), utilizando um microscópio do tipo ZEISS JENA modelo NEOPHOT.

III.2 - O ESTUDO DAS FASES NO SISTEMA BINÁRIO Nd-Fe - A DESCOBERTA DE UMA NOVA FASE ESTÁVEL NO SISTEMA Nd-Fe RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até pouco tempo atrás, na literatura mais recente sobre o sistema binário Nd-Fe, apenas a fase intermetálica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, de estrutura cristalina romboédrica e $T_c = 54^\circ\text{C}$ (Buschow, 1977), era descrita como sendo estável (Stadelmaier *et al.*, 1984; Buschow *et al.*, 1985; Matsuura *et al.*, 1985; Schneider *et al.*, 1987a,b). Outras fases no sistema Nd-Fe só se formam sob condições particularmente especiais. A fase Laves NdFe_2 , de estrutura cristalina cúbica, é formada sob alta pressão e em altas temperaturas (Terekhova *et al.*, 1965; Cannon *et al.*, 1972). Taylor e colaboradores (1978) apresentaram propriedades magnéticas consideráveis para ligas binárias Nd-Fe amorfas. A temperatura de Curie destas ligas amorfas está entre -70 e 130°C . Alperin e colaboradores (1979) apresentaram uma $T_c = 92^\circ\text{C}$ para a liga amorfa NdFe_2 . Partindo de uma liga amorfa Nd-Fe obtida via solidificação rápida ("melt-spinning"), Croat (1982) cristalizou uma fase Nd-Fe com $T_c \approx 229^\circ\text{C}$. A partir de resfriamento rápido, Stadelmaier e colaboradores (1986, 1991) encontraram a fase NdFe_7 , metaestável e de alta coercividade, que segundo eles deve ser a responsável pela alta coercividade observada por Croat em suas ligas Nd-Fe. Por outro lado, Sagawa e colaboradores (1986) encontraram uma fase bcc magneticamente mole com T_c entre 130 a 180°C utilizando o mesmo método que Croat. Coey (1987) encontrou no eutético de ligas, no estado bruto de fusão, a fase $\text{Nd}_6\text{Fe}_{23}$, que é ferromagnética à temperatura ambiente. Schneider e colaboradores (1987c) mostraram a ocorrência de uma fase ferromagnética estabilizada por oxigênio no eutético Nd-Fe.

Liao e colaboradores (1990) comunicaram que a cristalização de ligas amorfas Nd-Fe obtidas via solidificação rápida resulta na formação de três fases: (i) $\text{Nd}_6\text{Fe}_{23}$ com $T_c = 242^\circ\text{C}$ e baixa coercividade, (ii) NdFe_2 como apresentado por Cannon e colaboradores (1972), e (iii) uma fase fcc formada de Nd e Nd- γ . Mais recentemente, Yang e colaboradores (1991a,b) prepararam uma liga NdFe_2 via solidificação rápida e comunicaram a obtenção da fase metaestável NdFe_7 , com estrutura cristalina supostamente romboédrica (célula

unitária com $a = 7,38 \text{ \AA}$ e $c = 10,72 \text{ \AA}$). Eles apresentaram uma temperatura de Curie de 230-235°C para a liga no estado bruto de fusão. Eles detectaram nas fitas tratadas termicamente em vácuo a 600°C, as fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}^4$ e em uma fase rica em Nd com $T_c = 240-245^\circ\text{C}$. Todas estas fases mencionadas acima indicam que, devido a efeitos de metaestabilidade ou de impurezas, um considerável número de fases intermetálicas pode ser facilmente formado.

De fato, estudos de coercividade em ligas Nd-Fe não são recentes. Uma alta coercividade de 4,5 kOe em ligas Nd-Fe ricas em Nd foi comunicada pela primeira vez em 1935 por Drozzina e Janus (Drozzina e Janus, 1935) e confirmada, muito mais tarde, por Schneider e colaboradores (1988). Assim, com base neste contexto e a fim de identificar as fases que formam a microestrutura eutética nas ligas Nd-Fe no estado bruto de fusão, nós investigamos ligas ricas em Nd com composições $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ e $\text{Nd}_{90}\text{Fe}_{10}$. A partir de estudos de microscopia óptica, Schneider e colaboradores (1989a) constataram que a fração volumétrica majoritária destas ligas é formada por uma fase em forma de eutético fino e uma pequena quantidade de Nd primário. Segundo eles, uma das fases eutéticas é Nd e a outra é uma fase de cor clara com composição e estrutura cristalina desconhecida.

III.2.1 - Resultados de M versus T

Através de medidas da dependência da magnetização com a temperatura e com o campo aplicado, encontramos para as ligas $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ e $\text{Nd}_{90}\text{Fe}_{10}$, no estado bruto de fusão, uma $T_c = (245 \pm 10)^\circ\text{C}$ e um $H_c = 4,9 \text{ kOe}$. A alta coercividade obtida nestas ligas indica a existência de uma fase ferromagnética com uma considerável anisotropia magnetocristalina. Esta fase foi por nós chamada de A_1 e é a mesma fase com composição e estrutura cristalina desconhecidas encontrada por Schneider e colaboradores (1989a). Esta fase também foi encontrada em sistemas Nd-Fe e Pr-Fe por Hadjipanayis e colaboradores (1989),

⁴ $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ é uma fase estável do sistema Nd-Fe que foi descoberta pelos pesquisadores do LMM-IFUSP. Uma considerável fração do trabalho de caracterização desta fase é parte original deste trabalho e será apresentada a seguir.

Cabral e colaboradores (1989; Cabral e Gama, 1990a,b; Cabral, 1991) e Sanchez e colaboradores (1990), em sistemas Pr-Fe e Pr-Nd-Fe por Neiva e colaboradores (1990, 1992a), e em sistemas Nd-Fe e Nd-Fe-Al por Politano e colaboradores (Politano *et al.*, 1992; Rechenberg *et al.*, 1992; Neiva *et al.*, 1992b)⁵.

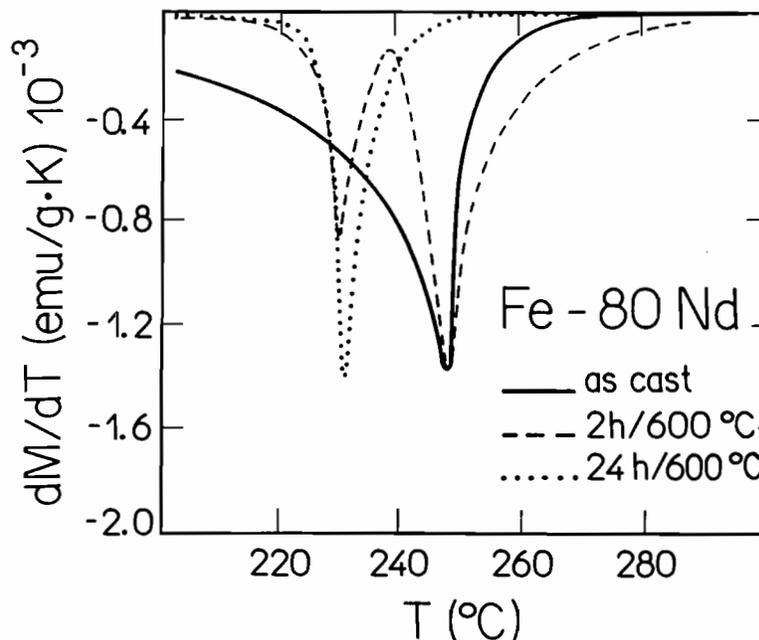


Figura III.2 - dM/dT versus T da amostra $Nd_{80}Fe_{20}$ no estado bruto de fusão (—) e tratada termicamente a $600^{\circ}C$ durante 2 h (---) e 24 h (...).

Contudo, estes resultados não nos permitiam saber se A_1 era uma fase estável ou metaestável. Assim, com o intuito de determinar a estabilidade ou metaestabilidade de A_1 , nós submetemos amostras da liga $Nd_{80}Fe_{20}$ a um tratamento térmico a $600^{\circ}C$ durante 2, 24 e 960 horas (40 dias), uma vez que nesta temperatura não há líquido presente. Além disso, a temperatura de $600^{\circ}C$ é a temperatura na qual se realizam os tratamentos térmicos pós-sinterização nos ímãs NdFeB. Após o tratamento de 2 h, três fases puderam ser detectadas através de medidas de magnetização em função da temperatura: Nd_2Fe_{17}

⁵Atualmente, a fase A_1 já é muito melhor entendida. Novos dados sobre esta fase serão apresentados no decorrer deste capítulo.

$T_c = 54^\circ\text{C}$, A_1 com $T_c = 245^\circ\text{C}$ e uma fase com $T_c = 230^\circ\text{C}$ inicialmente denominada A_2 . Depois de 24 h, A_1 é completamente dissolvida e a principal contribuição ao momento magnético é dada por A_2 . As curvas dM/dT versus T a partir das quais obtivemos os valores das temperaturas de Curie destas fases, e estudamos a estabilidade das mesmas, estão representadas na figura III.2. A amostra que foi tratada termicamente durante 960 h contém apenas Nd e A_2 , mostrando assim que A_2 é uma fase estável.

Schneider e colaboradores (1987a,b) comunicaram pela primeira vez a existência de A_2 , que na ocasião foi denominada fase π . Contudo, estes pesquisadores afirmavam que π era uma fase estabilizada por oxigênio. Isto porque ela foi observada em ligas Nd-Fe, que continham uma pequena quantidade de oxigênio (2,5 a 5 at%), tratadas termicamente a 600°C por 4 semanas (672 horas). Eles afirmaram que a composição de π era em torno de $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$ e sua $T_c = 235^\circ\text{C}$. Coey e colaboradores (Hu *et al.*, 1988) também observaram esta fase, mas afirmaram que a mesma era estabilizada por oxigênio. Cabral e Gama (1990b) observaram A_2 em ligas Nd-Fe.

III.2.2 - Caracterização da nova fase A_2 via microscopia óptica

Para estudar a estabilidade de A_2 , confeccionamos ligas em todo o intervalo de composições do diagrama Nd-Fe e as submetemos a um tratamento térmico a 600°C durante 960 h. Estas amostras foram analisadas via microscopia óptica, que nos mostrou que a composição química de A_2 está entre $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$ e $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ (Schneider *et al.*, 1989b). Na amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$, além de uma pequena fração volumétrica de Nd, apenas a fase A_2 pôde ser vista via microscopia óptica. Na figura III.3, mostramos uma micrografia obtida de uma amostra heterogênea $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$, que foi tratada termicamente a 600°C durante 50 dias (1200 horas). A fase A_2 cresceu da superfície em direção à região central da amostra, através da reação de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ com Nd. Dois grãos de A_2 podem ser vistos nesta micrografia onde a matriz é formada de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e Nd. Um dos grãos apresenta um formato aproximadamente hexagonal.

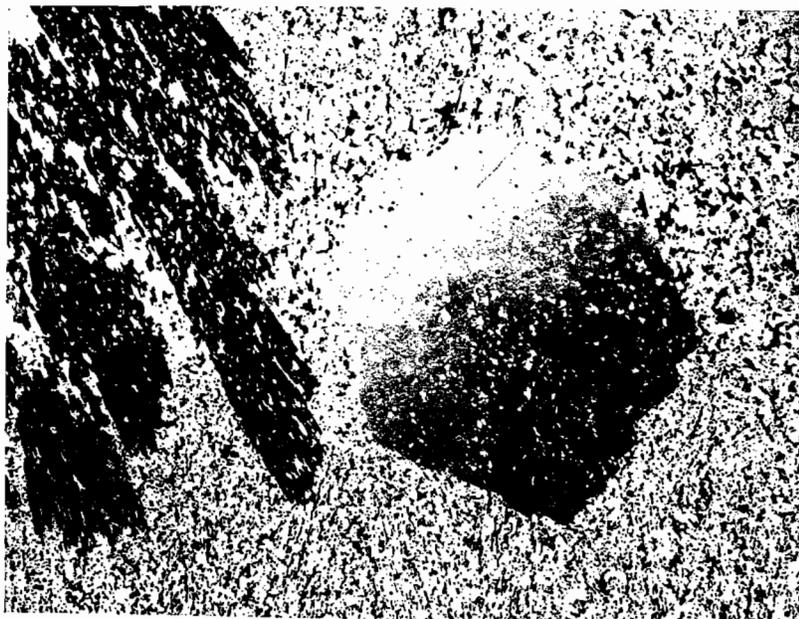


Figura III.3 - Micrografia de uma amostra heterogênea $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ mostrando o crescimento da fase A_2 na matriz formada de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e Nd (Schneider *et al.*, 1989c).

Para determinar a composição química de A_2 , enviamos uma amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ ao Prof. Alden E. Ray da University of Dayton, que analisou-a via microsonda (EPMA = Electron Probe MicroAnalysis) e determinou que A_2 contém 22,8 at% de Nd. Também utilizamos medidas de fração volumétrica de A_2 e Nd na amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$ para avaliar sua composição. Esta análise é feita via metalografia quantitativa em 2000 pontos na amostra. Usando a fração volumétrica obtida para A_2 de 0,814 e a densidade medida da amostra $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$, $d = 7,504 \text{ g/cm}^3$, determinamos que a densidade da fase A_2 era $7,62 \text{ g/cm}^3$. Assumindo que Fe não é solúvel em Nd e considerando a densidade do Nd como sendo $7,00 \text{ g/cm}^3$ calculamos que A_2 contém 23 at% de Nd. Este valor concordou muito bem com o obtido via microsonda. O valor da fração volumétrica de A_2 também foi utilizado na determinação da magnetização associada a esta fase.

Outra informação interessante obtida da análise via microscopia óptica foi o fato que A_2 é uma fase opticamente ativa, ou seja, sua estrutura cristalina não é cúbica. Esta informação deu a primeira "pista" para a determinação da estrutura cristalina de A_2 .

Ela também permite a identificação de A_2 apenas utilizando microscopia óptica, sem precisar recorrer à medida de T_c .

III.2.3 - Medidas de magnetização de saturação e campo coercivo

A curva de magnetização para a amostra $Nd_{30}Fe_{70}$, tratada termicamente a 600°C durante 48 dias (1152 h), que foi medida a $4,2\text{ K}$ é representada na figura III.4.

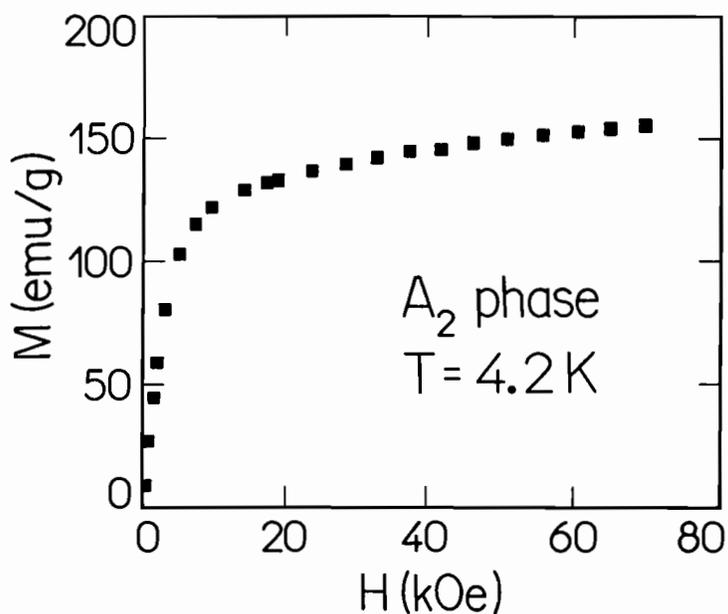


Figura III.4 - Dependência da magnetização M da fase A_2 versus o campo magnético aplicado M medida em $T = 4,2\text{ K}$ (Schneider *et al.*, 1989c).

Obtivemos o valor da magnetização de saturação $M_s = 162\text{ emu/g}$ da fase A_2 através do ajuste dos dados experimentais a uma lei do tipo (Chikazumi, 1964):

$$M = M_s (1 - a/H - b/H^2). \quad (\text{III.1})$$

Na temperatura ambiente, nós obtivemos $M_s = 121\text{ emu/g}$ extrapolando os valores de magnetização medidos até 18 kOe . Este valor é consideravelmente maior do que o valor 98 emu/g obtido por Coey e colaboradores (1988).

Amostras contendo A_2 sempre apresentam baixos valores de campo coercivo H_c . Por exemplo, para uma amostra com composição $Nd_{80}Fe_{20}$, tratada termicamente a $600^\circ C$ durante 24 h, o campo coercivo é de apenas 200 Oe em $T = 300 K$ (Schneider *et al.*, 1989c).

III.2.4 - Determinação da estrutura cristalina via difração de raios X

Nossa primeira tentativa de determinar a estrutura cristalina de A_2 foi realizada no LMM-IFUSP e consistiu no estudo do difratograma de pó da amostra $Nd_{30}Fe_{70}$, que foi tratada termicamente a $600^\circ C$ durante 960 h. Este difratograma que foi obtido com radiação $Cu K\alpha$ está representado na figura III.5.

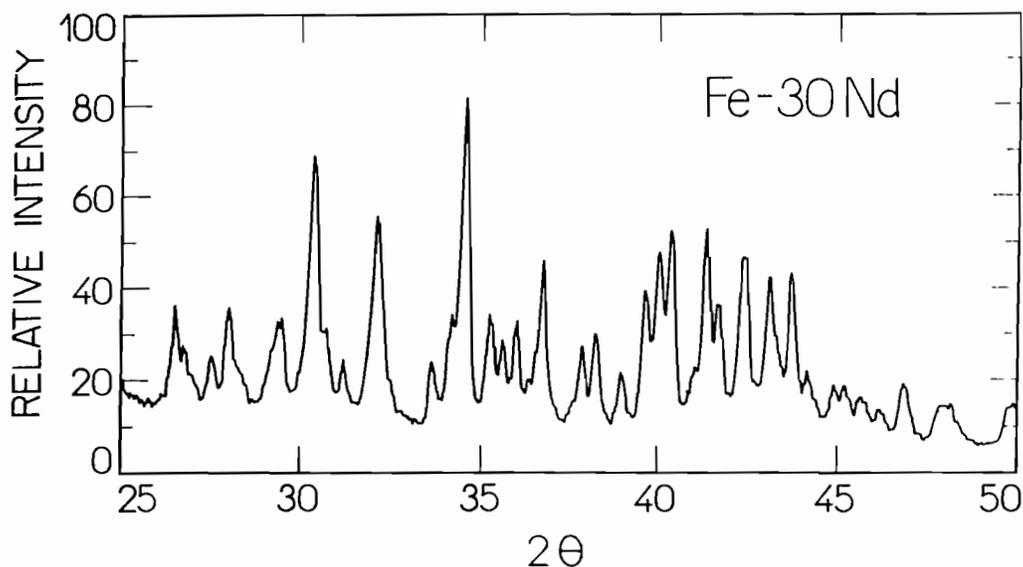


Figura III.5 - Difratograma de raios X da amostra $Nd_{30}Fe_{70}$ (tratada termicamente a $600^\circ C$ durante 960 h) (Schneider *et al.*, 1989b).

A partir deste espectro, determinamos os valores das distâncias interplanares d e das intensidades relativas I/I_{max} . Estes valores são apresentados na tabela III.1. Estes valores de d podem ser indexados usando uma célula hexagonal com valores de parâmetros de rede $a = 2,021 \text{ nm}$ e $c = 1,235 \text{ nm}$, sugerida por Coey e colaboradores (Hu *et al.*, 1988) para a sua fase estabilizada com oxigênio. A forma

aproximadamente hexagonal do grão de A_2 na figura III.3 dá suporte a este resultado. Vale a pena mencionar que a fase π (Schneider *et al.*, 1987c) também pode ser indexada por esta célula unitária.

d (Å)	I/I_{\max}	d (Å)	I/I_{\max}	d (Å)	I/I_{\max}
3.64	20	2.24	70	1.590	10
3.56	20	2.20	25	1.554	30*
3.36	45	2.19	70	1.537	20
3.33	30	2.17	45	1.519	30
3.24	30	2.13	60	1.506	20
3.19	45	2.10	50	1.478	30
3.04	45*	2.07	50	1.441	10
2.95	90*	2.05	25	1.433	25
2.91	40	2.02	25	1.425	10
2.87	30	2.01	25	1.414	5
2.79	75*	1.987	20	1.402	40
2.67	30	1.965	20	1.399	25
2.63	45	1.941	25	1.388	5
2.60	100	1.899	20	1.361	20
2.55	45	1.892	20*	1.336	10
2.52	40	1.829	20	1.316	10
2.50	45	1.807	20*	1.305	10
2.47	25*	1.774	20	1.274	10
2.45	55	1.749	20	1.234	20
2.38	40	1.707	10	1.216	10
2.36	40	1.670	25*	1.208	10
2.31	25	1.660	30	1.179	20
2.28	50	1.643	25	1.169	10
2.25	60	1.622	20	1.149	5

Tabela III.1 - Valores das distâncias interplanares d e das intensidades relativas I/I_{\max} para a amostra $Nd_{30}Fe_{70}$ (* linhas referentes a Nd) (Schneider *et al.*, 1989c).

À princípio, estes parâmetros de rede são muito grandes se comparados aos parâmetros de rede de outros compostos intermetálicos de terras-raras-metal de transição (no caso de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $a = 0,880$ nm e $c = 1,220$ nm, que já são considerados grandes). Esperávamos encontrar as linhas mais intensas associadas aos índices hkl menores, mas não foi o que ocorreu neste caso. Além disso, não observamos nenhuma extinção sistemática, que pudesse sugerir a existência de uma regra de seleção aplicável ao conjunto de hkl , que por sua vez levaria à determinação de um grupo espacial ou pontual para A_2 . Por outro lado, esta estrutura cristalina grande e complexa poderia explicar a formação tão lenta de A_2 . Os parâmetros de rede combinados com a composição e a densidade nos permitiram estimar que a célula unitária continha 60 átomos de Nd e 204 átomos de Fe. Contudo, ainda era necessário uma determinação mais precisa, como por exemplo a difração de raios X em monocristais que nos permitiria obter detalhes adicionais da estrutura cristalina e arranjo dos átomos na célula unitária de A_2 .

Como já sabíamos que a composição da fase A_2 era em torno de 22,8 at% Nd, para a nossa segunda tentativa de determinar a estrutura cristalina de A_2 , preparamos no LMM-IFUSP uma amostra com composição $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{75}$, que foi tratada termicamente a 600°C durante 48 dias, a fim de que sua fração volumétrica majoritária fosse sem dúvida a fase A_2 . Como mostramos na figura III.3, a fase A_2 pode ser observada na forma de cristais hexagonais de dimensões em torno de $300\ \mu\text{m}$. Essa amostra foi analisada, ou melhor um monocristal de $60\ \mu\text{m}$ de diâmetro foi isolado mecanicamente e analisado via difração de raios X utilizando um difratômetro do tipo CAD-4 Enraf Nonius equipado com um monocromador de grafite no Laboratoire Structure de la Matière da Université de Savoie (situado em Annecy Le Vieux, França). O difratograma obtido pôde ser indexado utilizando uma célula unitária hexagonal. Utilizando um método de mínimos quadrados, os parâmetros de rede foram determinados a partir da análise de 25 reflexões distribuídas ao acaso no espaço. Os valores obtidos para estes parâmetros foram:

$$a = 2,0214(8) \text{ nm}$$

e

$$c = 1,2329(8) \text{ nm.}$$

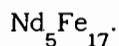
As intensidades de 1589 reflexões independentes até o ângulo $\theta = 25^\circ$ foram medidas e corrigidas do ruído de fundo e dos fatores de Lorentz e de polarização com o auxílio de um programa chamado START (desenvolvido pelos pesquisadores do Laboratoire Structure de la Matière da Université de Savoie). Três reflexões padrão foram sistematicamente medidas a cada 1 hora de intervalo e foi possível observar que as intensidades destas linhas não variaram mais do que 2%.

Na análise do difratograma de pó não foi possível observar extinções sistemáticas, mas nesta análise com o monocristal, um exame detalhado permitiu identificar a seguinte regra de extinções sistemáticas:

$$h0l : l = 2n.$$

O exame destas extinções sistemáticas e a consideração de que a célula unitária é centro-simétrica como na maior parte dos compostos intermetálicos, permitiu determinar o grupo espacial $P6_3/mcm$ para a fase A_2 . A estrutura de A_2 foi determinada através da utilização do método direto. Muitos conjuntos de fases possíveis, classificadas por ordem de probabilidades decrescentes, foram deduzidos da análise das intensidades pelo programa MULTAN (Main *et al.*, 1980). A cada conjunto corresponde um arranjo atômico (ou célula unitária) revelado por transformada de Fourier. Após a eliminação das soluções não físicas (as distâncias atômicas mais curtas, associadas aos átomos de ferro, devem ser da ordem de $0,24 \text{ nm} = 2,4 \text{ \AA}$), concluiu-se que a célula unitária de A_2 era formada por 264 átomos, sendo 204 de ferro e 60 de neodímio, ou seja, o mesmo número de átomos estimado na primeira tentativa, e obtido a partir da combinação dos parâmetros de rede com a composição e a densidade. Os parâmetros de posição e os fatores de temperatura isotrópicos foram refinados pelo método de mínimos quadrados, considerando 755 reflexões onde a intensidade fosse superior a 3σ , sendo σ a incerteza estatística sobre a medida. As posições atômicas e os fatores de temperatura são apresentados na tabela III.2.

A composição química exata da fase A_2 deduzida do refinamento dos dados é



Atom	Site	x	y	z	B(Å ²)
Nd(1)	2a	0	0	0	2.1(3)
Nd(2)	4d	0.3333	0.6666	0	0.5(1)
Nd(3)	6g	0.1202(4)	0	0.25	1.5(2)
Nd(4)	6g	0.5029(4)	0	0.25	0.38(9)
Nd(5)	6g	0.7999(4)	0	0.25	0.6(1)
Nd(6)	12i	0.1123(1)	0.2246	0	0.59(6)
Nd(7)	24l	0.5403(2)	0.1587(2)	0.1153(3)	0.41(4)
Fe(1)	6f	0.5	0	0	0.7(3)
Fe(2)	6g	0.653(1)	0	0.25	0.6(3)
Fe(3)	12k	0.71(7)	0	0.049(1)	0.6(2)
Fe(4)	12k	0.3848(7)	0	0.089(1)	0.4(2)
Fe(5)	12k	0.2622(6)	0	0.148(1)	0.3(2)
Fe(6)	12j	0.2944(7)	0.1158(7)	0.25	0.8(2)
Fe(7)	12j	0.3913(7)	0.0701(7)	0.25	0.6(2)
Fe(8)	12j	0.4423(7)	0.2026(6)	0.25	0.5(2)
Fe(9)	12j	0.6612(7)	0.1367(7)	0.25	0.4(2)
Fe(10)	12j	0.6902(7)	0.275(7)	0.25	0.5(2)
Fe(11)	24l	0.3792(5)	0.1311(5)	0.062(7)	0.3(1)
Fe(12)	24l	0.6333(5)	0.0695(5)	0.0779(7)	0.4(1)
Fe(13)	24l	0.7208(5)	0.2129(5)	0.0817(7)	0.5(1)
Fe(14)	24l	0.7648(4)	0.1194(4)	0.1477(7)	0.2(1)

Tabela III.2 - Posições atômicas e fatores de temperatura do composto Nd₅Fe₁₇.

A densidade calculada para o novo composto Nd₅Fe₁₇ foi 7,54 g/cm³.

Descrição da estrutura do novo composto Nd₅Fe₁₇

A estrutura de Nd₅Fe₁₇ pode ser descrita utilizando-se o conceito de camadas primárias e secundárias definido por Franck e Kasper (1958). Uma camada secundária *S* e duas camadas primárias *A* e *B* são empilhadas ao longo do eixo *c*.

Na figura III.6, apresentamos a camada *A* (0 < *z* < 0,1), que é um arranjo de triângulos, pentágonos, hexágonos e heptágonos. Para *z* = 0, há um hexágono regular de átomos de Nd centrado por um átomo de Nd na origem da célula unitária. Este hexágono de Nd é circundado por um anel de nove pentágonos. Estes pentágonos possuem um ou dois vértices preenchidos com átomos de Nd, e três ou quatro vértices com átomos de Fe. Este anel de pentágonos é circundado por outro anel composto de 12 heptágonos. Cada heptágono possui seis vértices com átomos de Fe e um vértice com átomos de Nd.

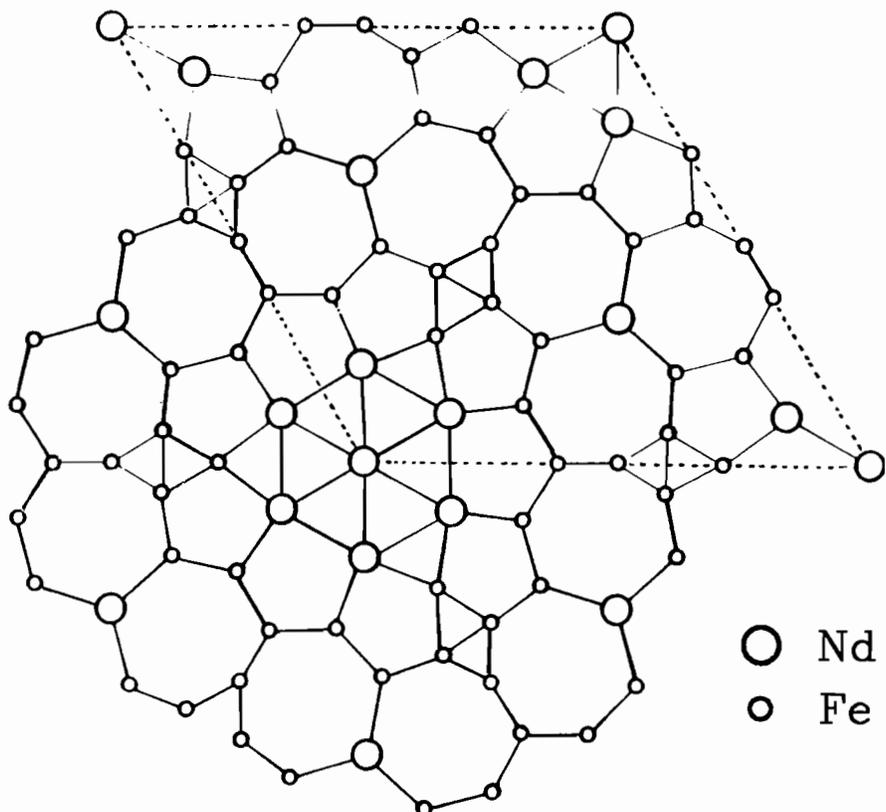


Figura III.6 - Camada *A*: o arranjo dos anéis pentagonais e hexagonais de átomos em torno do "cluster" hexagonal de neodímio na origem da célula unitária. Todos os átomos estão entre $0 < z < 0,09$ (Moreau *et al.*, 1990).

Na figura III.7, apresentamos a camada *B*, perfeitamente planar em $z = 0,25$, que é um arranjo de triângulos, pentágonos, e hexágonos. Ao redor da origem da célula unitária, podemos observar um "cluster" formado por 4 triângulos de Nd (6 átomos). Este "cluster" de Nd é primeiramente circundado por um anel de nove pentágonos. Cada pentágono possui quatro vértices com átomos de Fe e um vértice com átomos de Nd. Por sua vez, os pentágonos são circundados por um anel maior de 12 hexágonos. Os hexágonos possuem cinco vértices com átomos de Fe e um vértice com átomos de Nd. As camadas *A* e *B* são empilhadas de forma que os triângulos de Nd em torno da origem na camada *B* formem antiprismas trigonais com os triângulos de Nd do hexágono do plano *A*. Circundando o "cluster" de átomos de Nd, o primeiro anel de 9 pentágonos do plano *B* é empilhado sobre o anel de 9 pentágonos do plano *A* para formar antiprismas pentagonais, e o anel maior de 12

hexágonos do plano *B* é empilhado sobre o anel de 12 heptágonos do plano *A* para formar 12 antiprismas.

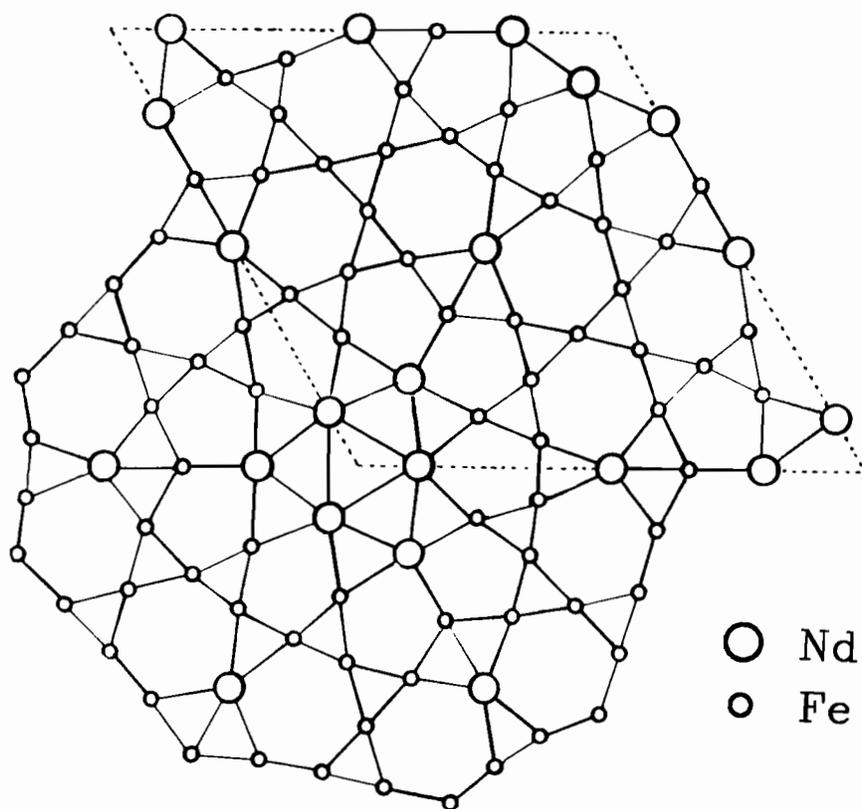


Figura III.7 - Camada *B*: o arranjo dos anéis pentagonais e hexagonais de átomos em torno do "cluster" trigonal de neodímio na origem da célula unitária. Todos os átomos estão em $z = 0,25$ (Moreau *et al.*, 1990).

A camada secundária *S* compreende um anel de 9 átomos de Fe em $z = 0,15$ e um círculo maior de 12 átomos de Nd em $z = 0,11$. Na figura III.8, podemos observar a projeção ao longo do eixo *c*, onde cada átomo de ferro está no centro dos antiprismas pentagonais e cada átomo de Nd está no centro dos antiprismas maiores, consistindo de um hexágono do plano *B* e um heptágono do plano *A*, e é por isso que a camada *A* é ligeiramente deformada.

Consistente com a simetria determinada pelo grupo espacial $P6_3/mcm$, o empilhamento das camadas perpendicularmente ao eixo *c* se dá segundo a sequência *ASBSA* na primeira metade da célula unitária. Na segunda metade da célula esta sequência é reproduzida começando do centro de simetria em $a/2, b/2, c/2$. Assim, existem grandes "clusters"

de Nd, constituídos de colunas de hexágonos centrados, formando um empacotamento eficiente de antiprismas trigonais de Nd ou octaedros regulares. Cada "cluster" é circundado por dois anéis cilíndricos, um de antiprismas pentagonais empilhados um sobre o outro pela sua face pentagonal grande, e o outro maior que o primeiro constituído de 12 antiprismas empilhados um sobre o outro pelas suas faces grandes hexagonal e heptagonal. Em volta de cada "cluster" e paralelo à direção c , existem nove colunas de átomos de ferro e 12 colunas de átomos de Nd.

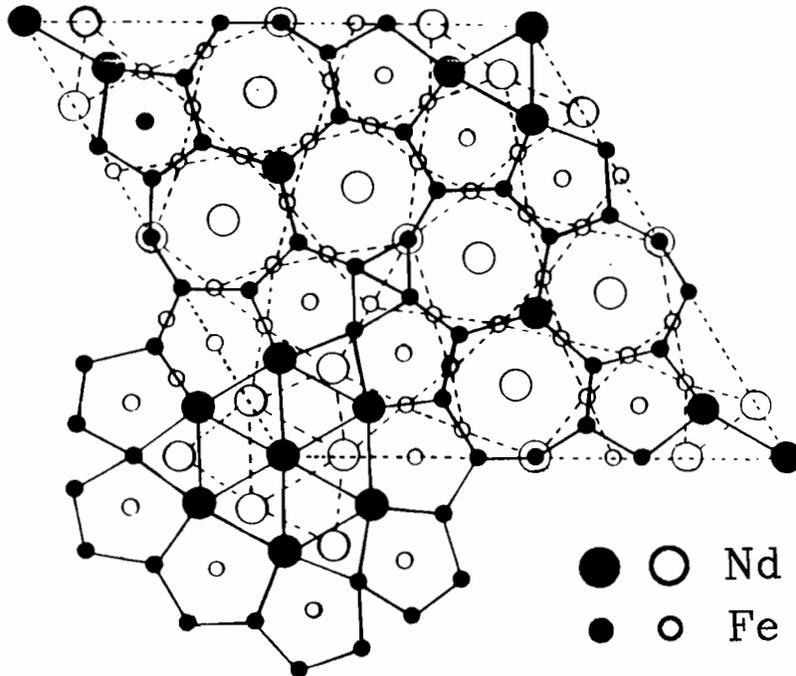


Figura III.8 - Empilhamento das camadas ASB: antiprismas pentagonais centrados por átomos de ferro em $z = 0,15$. Antiprismas com faces heptagonais e hexagonais centrados por átomos de neodímio em $z = 0,11$ (Moreau *et al.*, 1990).

As distâncias interatômicas encontradas em $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ são similares àsquelas encontradas em $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, exceto para as menores distâncias Nd-Nd de 3,25, 3,31 e 3,34 Å entre os átomos Nd(7) formando as colunas paralelas à direção do eixo c , dentro dos antiprismas grandes. Distâncias pequenas Nd-Nd semelhantes foram encontradas em Nd_5Ir_3 (Paccard *et al.*, 1979) para antiprismas quadrados de Nd. Colunas infinitas de átomos de Nd também foram encontradas na fase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (Givord *et al.*, 1985; Bezinge *et al.*, 1987) com distâncias

Nd-Nd variando entre 3,44 e 3,53 Å com uma estrutura caracterizada pela existência de duas redes metálicas que se interpenetram, uma formada exclusivamente de átomos de Nd e a outra formada exclusivamente de átomos de Fe e B, ambas as subredes sendo praticamente independentes. Este não é o caso em $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, onde distâncias Nd-Nd pequenas indicam uma estrutura atômica bem ordenada com uma composição bem definida.

III.2.5 - Determinação da anisotropia do composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ via difração de raios X - Axial ou Planar?

Desde a descoberta do composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ inicialmente denominado fase A_2 , até a caracterização de sua estrutura cristalina e determinação de sua composição química, já se lamentava o fato deste composto apresentar valores de H_c muito baixos e, portanto, não ser um candidato a ímã permanente. Contudo, Cadieu e colaboradores, estudando uma liga de composição $\text{Sm}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{10}$, encontraram uma fase de altíssima coercividade (50 - 60 kOe em temperatura ambiente) com a mesma estrutura cristalina da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. Esta fase com alto H_c foi produzida em forma de filme fino utilizando a técnica de "sputtering" (Kamprath *et al.*, 1988, 1990) e seu difratograma de raios X pôde ser indexado a partir da célula hexagonal do composto $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ (Cadieu *et al.*, 1990). Segundo Stademaier e colaboradores (1991) a quantidade de Ti nesta fase é realmente da ordem de 1% ou menos de forma que a fase coerciva deve ser $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$. Schultz e colaboradores também obtiveram esta fase coerciva do sistema Sm-Fe-Ti a partir de uma liga produzida via "mechanical alloying"⁶ e submetida a um tratamento térmico curto em $T = 500^\circ\text{C}$ (Schnitzke *et al.*, 1990), e de fitas parcialmente amorfas obtidas via solidificação rápida que foram tratadas termicamente (Katter *et al.*, 1990).

O comportamento contrastante do campo coercivo dos compostos $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ e $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$, nos estimulou a estudar o comportamento da

⁶Esta técnica poderia ser chamada "formação mecânica de ligas". Ela consiste em: (i) fazer uma mistura de pós dos elementos constituintes da liga; (ii) colocar esta mistura em um moinho especial onde o pó ficará cada vez mais fino, e irá se "aglomerando" à medida que é deformado. As fases desejadas podem ser formadas já na etapa em que o pó está no moinho, ou após um tratamento térmico.

anisotropia magnética de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, uma vez que coercividade e anisotropia são propriedades intimamente ligadas, como temos enfatizado ao longo deste trabalho.

Assim, através da análise de difratogramas de raios X de amostras em forma de pó, orientadas e não-orientadas em campo magnético, foi possível determinar se a anisotropia deste composto era uniaxial ou planar. Pelas características apresentadas pela fase $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$, ela deve apresentar anisotropia uniaxial, e por sua vez $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ deve apresentar anisotropia planar.

Como foi mencionado anteriormente, os difratogramas de raios X foram obtidos usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ em um difratômetro Rigaku do Laboratório de Cristalografia do IFUSP com o auxílio do físico Douglas A.P. Bulla. As amostras de pó utilizadas nesta análise foram preparadas a partir de uma liga $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{75}$ tratada termicamente a 600°C durante 48 dias. Pequenas quantidades de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ e/ou Nd metálico foram encontradas nestas amostras além de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$.

O pó, cujo tamanho de grão era da ordem de 20 a 30 μm , foi produzido através da trituração de pequenos pedaços da liga $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{75}$ em acetona. Nesta liga, que foi tratada termicamente a 600°C durante 48 dias, a fração volumétrica da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ era perto de 100%. As amostras de pó foram preparadas espalhando-se o pó em lâminas de vidro impregnadas com cola PRIT. No caso das amostras que foram orientadas em campo magnético, a fixação do pó se deu durante o período da orientação. As amostras orientadas foram submetidas a um campo de 5 kOe fornecido por um eletroímã do DFMT-IFUSP. Na figura III.9, apresentamos os difratogramas relativos à uma amostra de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ não-orientada (figura III.9.a) e à uma amostra de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ orientada em um campo magnético de 5 kOe (figura III.9.b). Estes picos foram indexados de acordo com o padrão de difração calculado e exposto na seção anterior.

Na figura III.9.a, referente à amostra não-orientada em campo magnético, o pico de maior intensidade corresponde aos índices (134). Em várias posições do espectro, as linhas de Nd coincidem com as linhas de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, e além disso também é freqüente as posições às quais podemos associar mais de um conjunto de índices hkl . Isto tornou a interpretação dos resultados um pouco mais difícil, uma vez que vários picos tiveram que ser descartados da análise. Também observamos

nesta figura, que as intensidades das reflexões (004) e (006) são muito baixas.

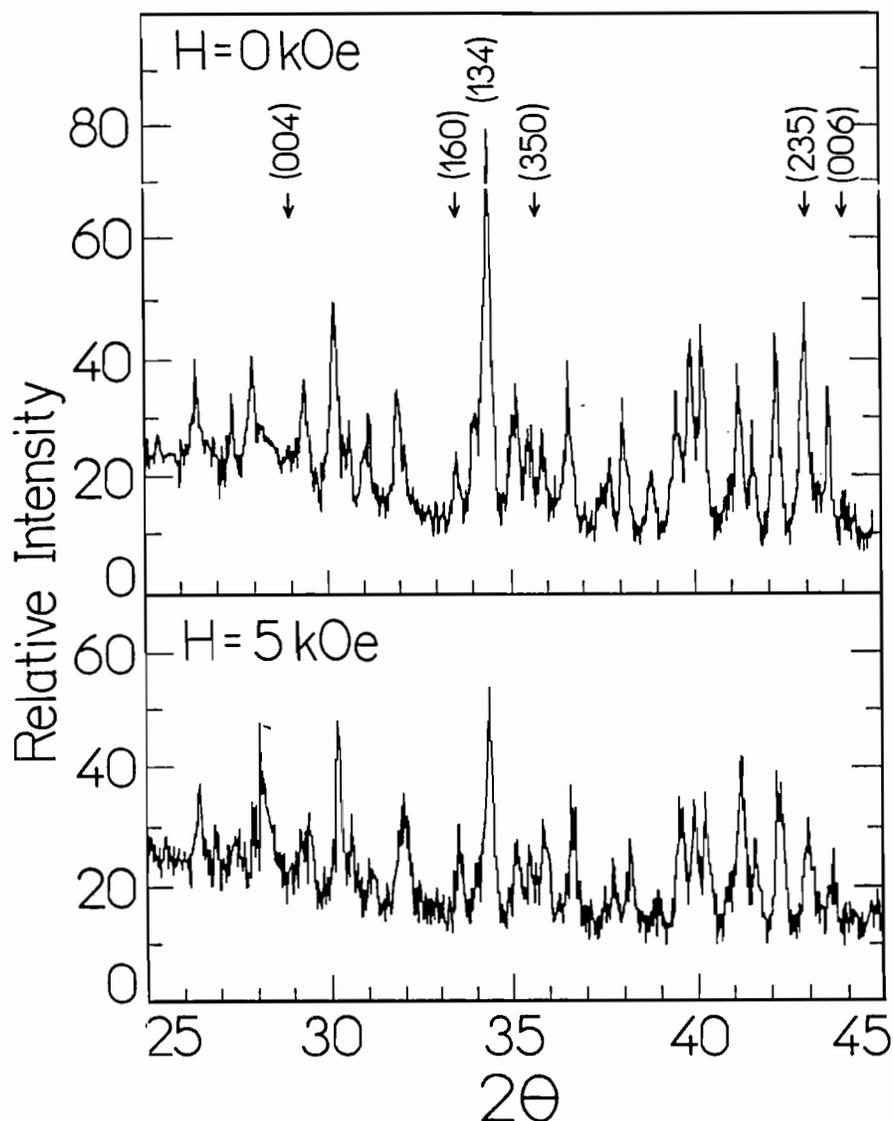


Figura III.9 - (a) Difratoograma de raios X da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, não-orientada em campo magnético, obtido com radiação $\text{CuK}\alpha$. **(b)** Difratoograma de raios X da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ orientada em campo magnético de 5 kOe (Landgraf *et al.*, 1991).

Na figura III.9.b, referente à amostra orientada em campo magnético de 5 kOe, queremos ressaltar a baixa intensidade das reflexões (004) e (006), que deveriam apresentar um significativo aumento em suas intensidades caso a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ tivesse anisotropia

uniaxial⁷. Nós também observamos uma redução nas intensidades das reflexões (134) e (235), ao passo que as reflexões (160) e (350) tiveram um ligeiro aumento em suas intensidades. O aumento na intensidade dos picos com índices de plano basal e a ausência de qualquer aumento nos picos associados com os índices relativos ao eixo *c* é consistente com a hipótese inicialmente levantada de que a anisotropia de Nd₅Fe₁₇ é planar.

Portanto, concluímos que a fase Nd₅Fe₁₇ não possui anisotropia uniaxial, e este fato explica a baixa coercividade ($H_c \approx 200$ Oe) observada neste material. Este resultado também é consistente com a coercividade extremamente alta apresentada pela fase Sm₅Fe₁₇ (50 - 60 kOe) observada em Sm-Fe-Ti à temperatura ambiente, uma vez que o fator de Stevens α_J tem sinal diferente para Sm e para Nd.

III.2.6 - O novo diagrama de fases do sistema Nd-Fe contendo a fase Nd₅Fe₁₇

Além dos experimentos já descritos com as ligas Nd-Fe e dos resultados obtidos para a fase Nd₅Fe₁₇, outros experimentos auxiliaram na confirmação da estabilidade desta fase.

Estudos de espectroscopia Mössbauer foram realizados pelo Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg do LMM-IFUSP (Nozières e Rechenberg, 1991; Landgraf *et al.*, 1991b). Os primeiros resultados obtidos por Rechenberg (1989) permitiram confirmar que Nd₅Fe₁₇ (na ocasião conhecida por A₂) e a fase estabilizada por oxigênio de Coey e colaboradores (Hu *et al.*, 1988) eram a mesma fase. De acordo com a caracterização cristalográfica da fase Nd₅Fe₁₇, realizada por Moreau e colaboradores (1990) e descrita na seção III.2.4, esta estrutura compreende 14 sítios diferentes de Fe. Contudo, Rechenberg conseguiu

⁷Realizamos um experimento similar com a fase Nd₂Fe₁₄B durante nosso trabalho de mestrado. No caso de Nd₂Fe₁₄B, onde a anisotropia é uniaxial, ou seja, o eixo de fácil magnetização é paralelo ao eixo *c* da célula unitária tetragonal, o difratograma de pó da amostra orientada em campo magnético de 5 kOe consistia basicamente das reflexões (004), (105) e (006).

fitar o espectro Mössbauer de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, com sucesso, utilizando apenas 5 sextupletos. O fato do ajuste ter se mostrado plenamente satisfatório apenas com a utilização de 5 sextupletos não significa que só existam 5 sítios de Fe em $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. Na verdade, o espectro de $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ é muito complexo e possui um certo nível de ruído. Rechenberg efetuou ajustes com maior número de sextupletos, porém isto não melhorou significativamente os resultados. Na figura III.10 apresentamos um espectro Mössbauer da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$.

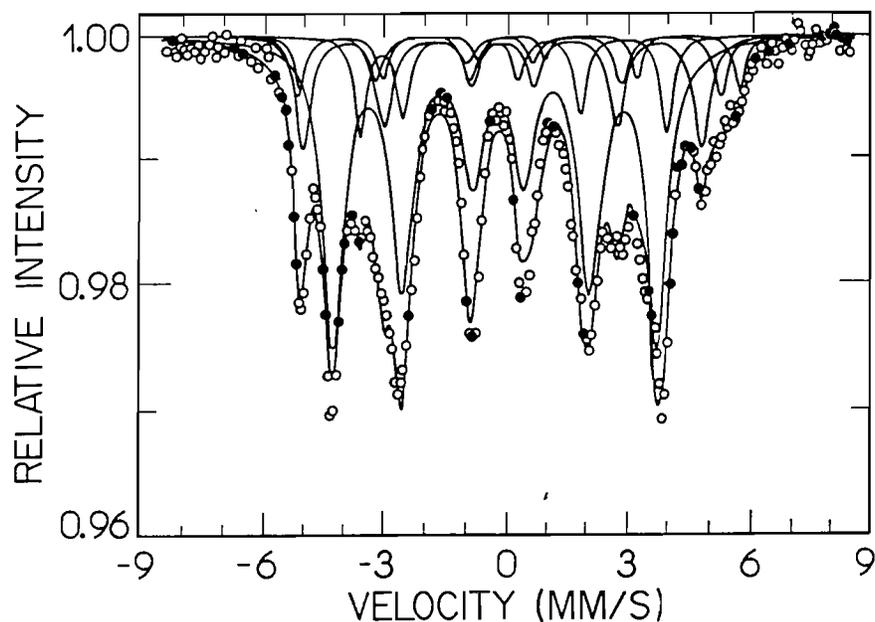


Figura III.10 - Espectro Mössbauer da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ obtido em $T = 293 \text{ K}$ (Nozières e Rechenberg, 1991; Landgraf *et al.*, 1991).

Medidas de análise térmica também foram realizadas em amostras contendo de 20 a 80 % de Nd, utilizando um Analisador térmico diferencial da Netzch 404S, a fim de estudar as transformações de fases que ocorrem no sistema binário Nd-Fe (Landgraf e colaboradores, 1990). Estas medidas em conjunto com os resultados descritos anteriormente permitiu a elaboração de uma nova versão para o diagrama de fases do sistema binário Nd-Fe. Na figura III.11, apresentamos esta nova versão do diagrama, baseada na versão de Schneider e colaboradores (1987a,b), incluindo a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$.

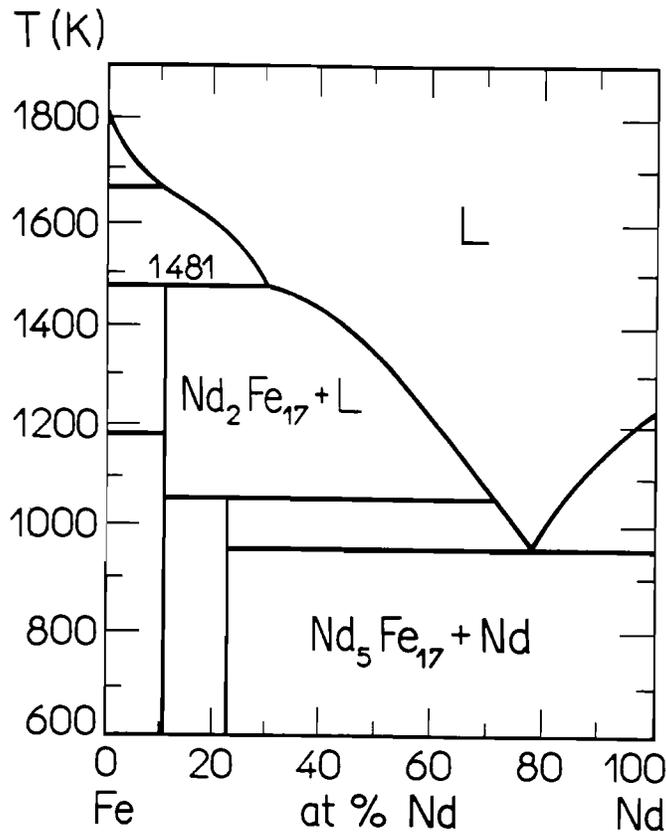


Figura III.11 - Nova versão do diagrama de fases do sistema binário Nd-Fe, incluindo a fase Nd_5Fe_{17} (Landgraf *et al.*, 1990).

**III.3 - O ESTUDO DAS FASES NO SISTEMA TERNÁRIO Nd-Fe-B -
ESTUDO DAS FASES E DA COERCIVIDADE DO SISTEMA $Nd_{80}Fe_{15}B_5$
(composição aproximada do líquido presente entre os grãos
de $Nd_2Fe_{14}B$ durante a etapa de sinterização dos ímãs)
RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nos ímãs sinterizados NdFeB, as regiões intergranulares são o resultado da solidificação do líquido rico em Nd presente entre os grãos da fase magnética principal (fase ϕ) durante a etapa de sinterização. Este líquido tem composição aproximada a $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ (Schneider, 1988). Na figura III.12, apresentamos um esquema de uma região entre os grãos de ϕ durante e após a etapa de sinterização. Como já foi mencionado, as fases presentes nestes ímãs após a sinterização são ϕ , η e Nd, além de poros e possíveis óxidos de Nd. A

presença de Nd não-ferromagnético na região intergranular é vantajosa, pois Nd tem o papel de uma camada de isolamento que evita a interação de troca entre os grãos de ϕ , ajudando assim a desenvolver uma alta coercividade no ímã. Grandes grãos da fase η não são desejados na região intergranular, pois diminuem a magnetização de saturação e dão origem à presença de grandes campos desmagnetizantes como no caso dos poros. Contudo, uma pequena fração volumétrica de pequenos grãos da fase η (não-ferromagnética na temperatura ambiente) é tolerável e pode servir como isolamento entre os grãos como no caso do Nd (Schneider et al., 1987a,b).

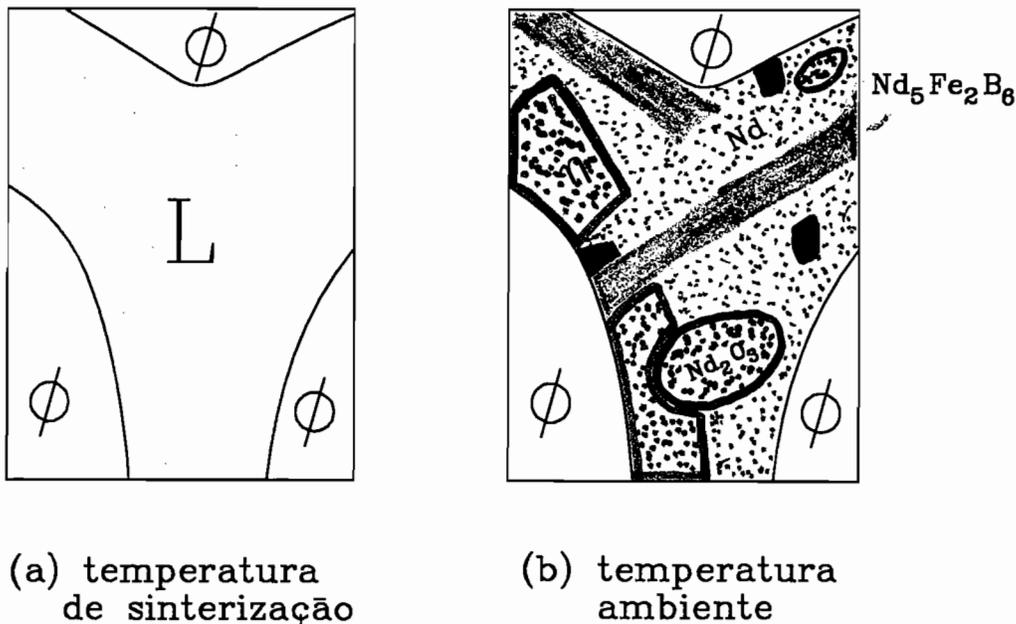


Figura III.12 - Esquema da região entre os grãos de ϕ (a) durante e (b) após a etapa de sinterização.

Como foi discutido no início deste capítulo, estudamos o sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ a fim de melhor compreender o papel da região intergranular existente nos ímãs NdFeB. Para obter mais informações sobre a microestrutura desta região também estudamos outras ligas com composição entre $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ e a composição do ímã ($Nd_{15}Fe_{77}B_8$). Investigamos o efeito do tratamento térmico pós-sinterização sobre esta região e formulamos a nossa explicação para o efeito benéfico do tratamento térmico a 600°C sobre a coercividade dos ímãs NdFeB.

Analisamos a coercividade do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ à luz do modelo fenomenológico de Givord e e do modelo microestrutural de Kronmüller. A seguir, vamos apresentar os resultados obtidos para este sistema.

III.3.1 - Resultados de M versus T

Observamos na liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, no estado bruto de fusão, uma única fase ferromagnética com $H_c = 3,9$ kOe e $T_c = (245 \pm 4)^\circ\text{C}$. Já nas ligas $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$ e $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$, no estado bruto de fusão, além da fase ferromagnética encontrada na liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, também observamos uma fase com $T_c = 282^\circ\text{C}$, cuja transição ferro-paramagnética é sempre pequena sugerindo que a fração volumétrica desta fase presente nas amostras também é pequena. Quando estas ligas são submetidas a um tratamento térmico a 600°C , a fase com $T_c = 245^\circ\text{C}$ se dissolve, e uma fase com $T_c = (310 \pm 5)^\circ\text{C}$ se forma, como apresentado na figura III.13 para o caso da liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$.

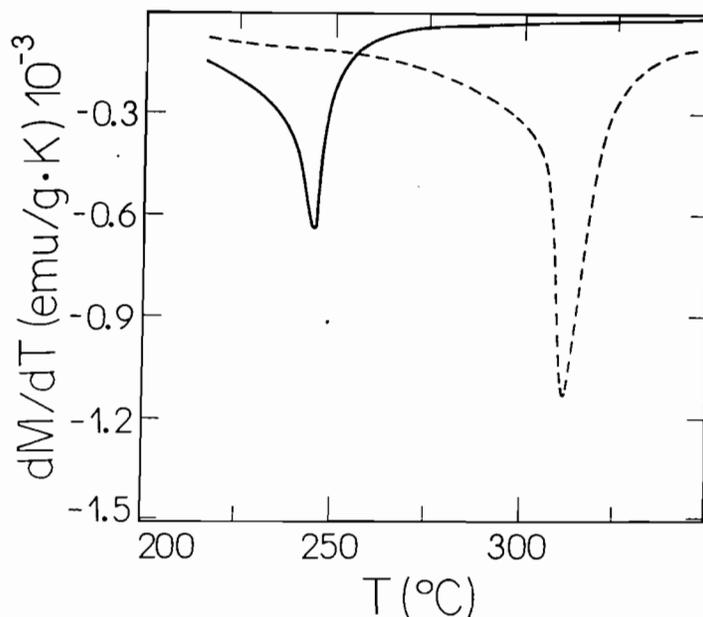


Figura III.13 - $M(T)$ da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ (—) no estado bruto de fusão e (---) tratada termicamente a 600°C durante 2 horas (Schneider *et al.*, 1989a).

A estabilidade da fase com $T_c = 282^\circ\text{C}$ depois deste tratamento não está completamente clara. Na amostra $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$, esta fase continua presente como apresentado na figura III.14. Já na amostra $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$ sua presença não foi detectada, provavelmente devido a sua fração volumétrica muito pequena.

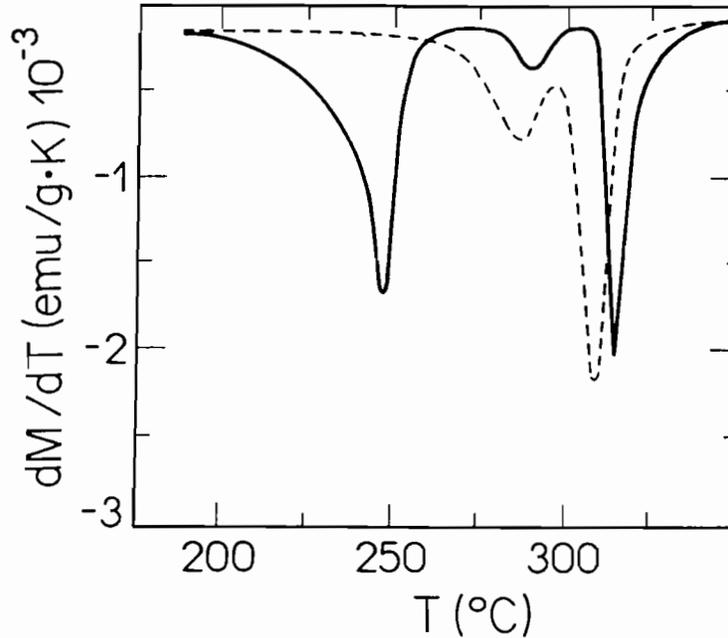


Figura III.14 - $M(T)$ da amostra $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{53,5}\text{B}_{6,5}$ (—) no estado bruto de fusão e (---) tratada termicamente a 600°C durante 2 horas (Schneider *et al.*, 1989b).

III.3.2 - Resultados preliminares de H_c para o sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$

O campo coercivo H_c do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, no estado bruto de fusão vale 3,9 kOe, enquanto que para a amostra tratada termicamente a 600°C durante 2 horas, $H_c = 14,1$ kOe (valores para a temperatura ambiente). Esta diferença no comportamento do campo coercivo pode ser observado na figura III.15. Os mecanismos que levam a este aumento na coercividade do sistema devido ao tratamento térmico a 600°C podem ser os mesmos que operam durante o tratamento térmico pós-sinterização nos ímãs NdFeB.

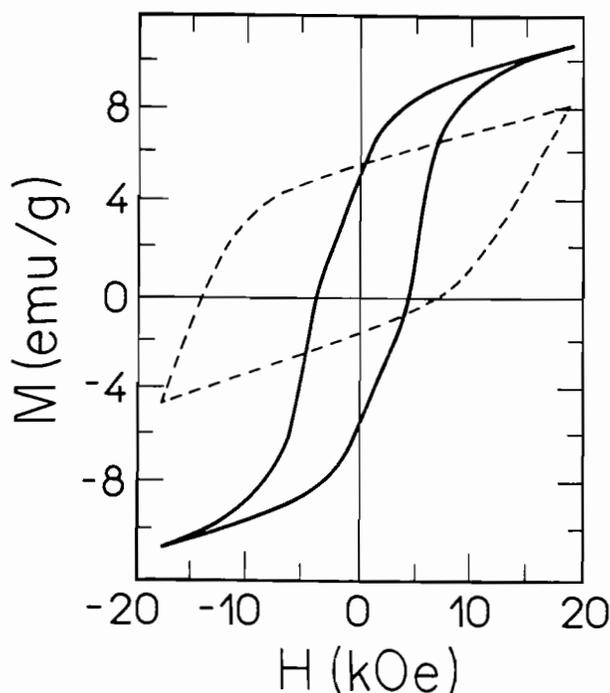


Figura III.15 - $M(H)$ da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ (—) no estado bruto de fusão e (--) tratada termicamente a 600°C durante 2 horas. Estas amostras foram saturadas em um campo pulsado de 100 kOe (Schneider *et al.*, 1989b).

Na figura III.16, apresentamos medidas de magnetização em função do campo aplicado para um ímã sinterizado $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$. Estas medidas nos permitem observar o aumento no H_c neste ímã devido ao tratamento térmico a 600°C .

Na figura III.17, apresentamos um gráfico para o desenvolvimento da coercividade do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ com o tempo de tratamento térmico. Após um tratamento de 1 min, um aumento significativo em H_c já pode ser medido (esta amostra mal deve ter atingido os 600°C no tempo tão curto em que esteve no forno). O mais alto valor de H_c , em torno de 12 kOe, foi medido na amostra que foi tratada durante 5 min. Estes resultados nos indicam que o tratamento térmico a 600°C muda muito rapidamente as propriedades magnéticas de $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ e muito certamente a sua distribuição de fases.

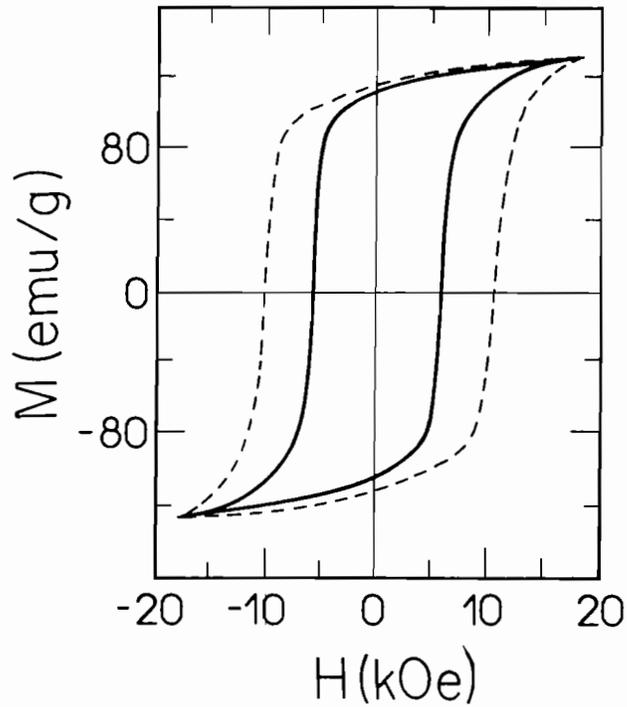


Figura III.16 - $M(H)$ do ímã sinterizado $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73,5}\text{B}_{6,5}$ (—) sinterizado a 1040°C durante 1 hora e (---) sinterizado a 1040°C durante 1 hora e tratado termicamente a 600°C durante 1h (Schneider *et al.*, 1989a).

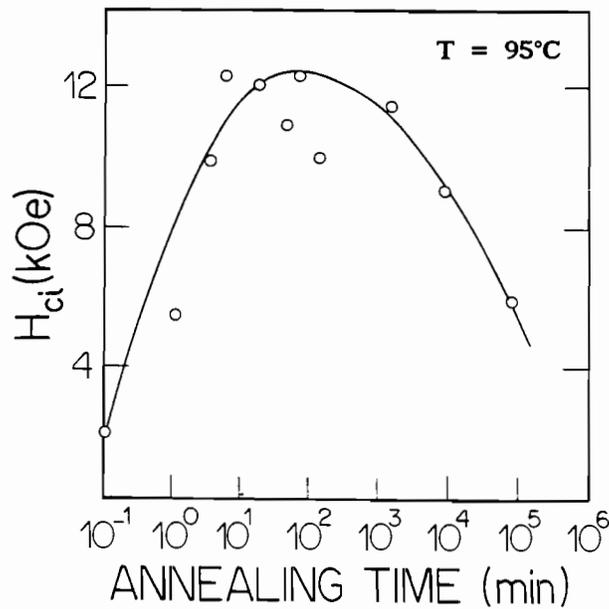


Figura III.17 - Desenvolvimento de H_c em função do tempo de tratamento térmico a 600°C do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ (Schneider *et al.*, 1989b).

III.3.3 - Caracterização do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ via microscopia óptica

Na figura III.18, apresentamos a micrografia da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ no estado bruto de fusão. Esta amostra apresenta Nd na forma primária (parte mais escura da micrografia), uma fase em forma de agulhas grandes que é a fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ (também denominada fase ρ)⁸, e um eutético muito fino. Por causa das semelhanças entre a microestrutura (eutético muito fino) e das propriedades magnéticas ($H_c = 3,9$ kOe e $T_c = (245 \pm 4)^\circ\text{C}$ para a liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, e $H_c = 4,5$ kOe e $T_c = (245 \pm 10)^\circ\text{C}$ para a liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$), assumimos que este eutético consiste de Nd e da fase A_1 , como observado anteriormente no sistema binário Nd-Fe.



Figura III.18 - Micrografia da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, no estado bruto de fusão (aumento de 1000 vezes).

⁸ A caracterização da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ foi feita via medidas de susceptibilidade em baixas temperaturas, realizadas pelo Prof. Dr. Armando Paduan Filho do DFMT-IFUSP, que confirmaram a presença da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ ($T_c = 70$ K) na liga $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$. Também foram realizadas análises da composição química desta fase via microsonda.

Posteriormente, Nozières (1990) determinou, a partir de medidas de magnetização, a presença de uma fase magnética com $T = 245^\circ\text{C}$ e $H_c \approx 5 \text{ kOe}$ em ímãs NdFeB, além da fase magnética principal ϕ . Esta fase magnética adicional possui as mesmas propriedades da fase metaestável A_1 descoberta no LMM-IFUSP. Em trabalho recente, o grupo do LMM-IFUSP mostrou que a fase A_1 e a fase μ do sistema Nd-Fe-Al apresentam a mesma microestrutura, mesma T_c e possuem espectros Mössbauer idênticos, o que sugere que A_1 e μ são a mesma fase.



Figura III.19 - Micrografia da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, tratada termicamente a 600°C durante 5 minutos (aumento de 1000 vezes).

O tratamento térmico a 600°C muda muito rapidamente tanto as propriedades magnéticas quanto a microestrutura do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$. Na figura III.19, apresentamos a micrografia da amostra que foi tratada durante 5 minutos a 600°C na qual já podemos notar profundas diferenças em relação à amostra no estado bruto de fusão. Nessa amostra encontramos Nd na forma primária (parte mais escura da micrografia), as agulhas da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ e uma terceira fase em forma de pequenas agulhas que substitui o eutético (esta fase aparece em torno das agulhas de $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$). Devido ao excepcional aumento no valor do campo coercivo $H_c = 3,9 \text{ kOe}$ da amostra no estado bruto de fusão

para valores em torno de 14,1 kOe para a amostra tratada durante 2 h (valores medidos em temperatura ambiente), e $H_c = 2$ kOe da amostra no estado bruto de fusão para valores em torno de 12 kOe (valores medidos em $T = 95^\circ\text{C}$, vide figura III.17) desta amostra tratada durante 5 min, assumimos que a fase A_1 se dissolveu e se transformou na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A fase ϕ seria então esta terceira fase, em forma de pequenas agulhas, que substitui o eutético e que se forma em torno das agulhas de $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$. Ainda encontramos uma certa quantidade da fase A_1 nessa amostra (Rechenberg, 1992).

Nas figuras III.20 e III.21, apresentamos as micrografias das amostras tratadas termicamente a 600°C durante 30 minutos e 1 hora, respectivamente. A partir da observação das micrografias destas duas amostras notamos que somente as fases Nd primário, $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ estão presentes.

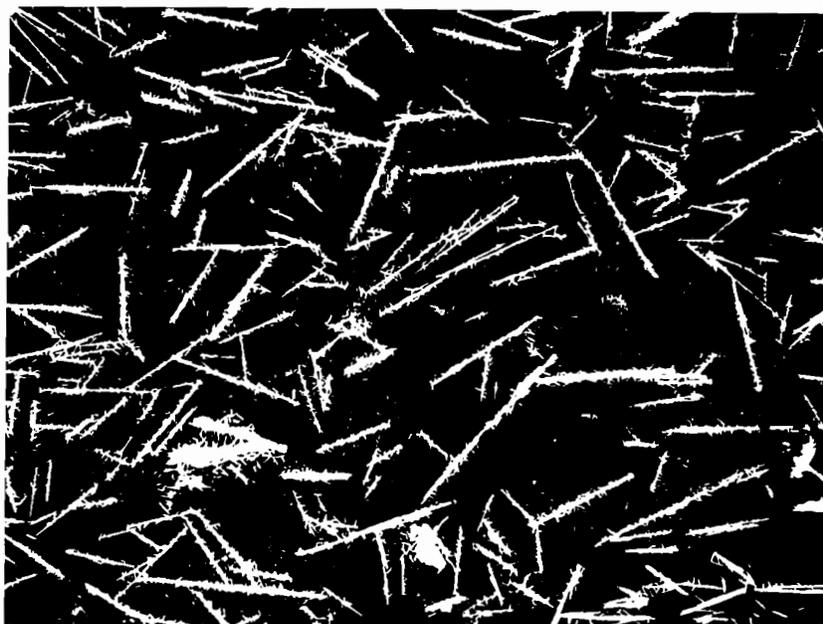


Figura III.20 - Micrografia da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, tratada termicamente a 600°C durante 30 minutos (aumento de 1000 vezes).

Na amostra tratada durante 24 horas (figura III.22) podemos notar que a separação entre os grãos de ϕ é muito maior do que na amostra tratada durante 5 e 30 minutos, e durante 1 hora, e que certos grãos de ϕ cresceram o suficiente a ponto de podermos identificar um

padrão de domínios magnéticos. Novamente temos uma matriz de Nd onde estão imersos grãos de ϕ e agulhas de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{80}\text{B}_5$.

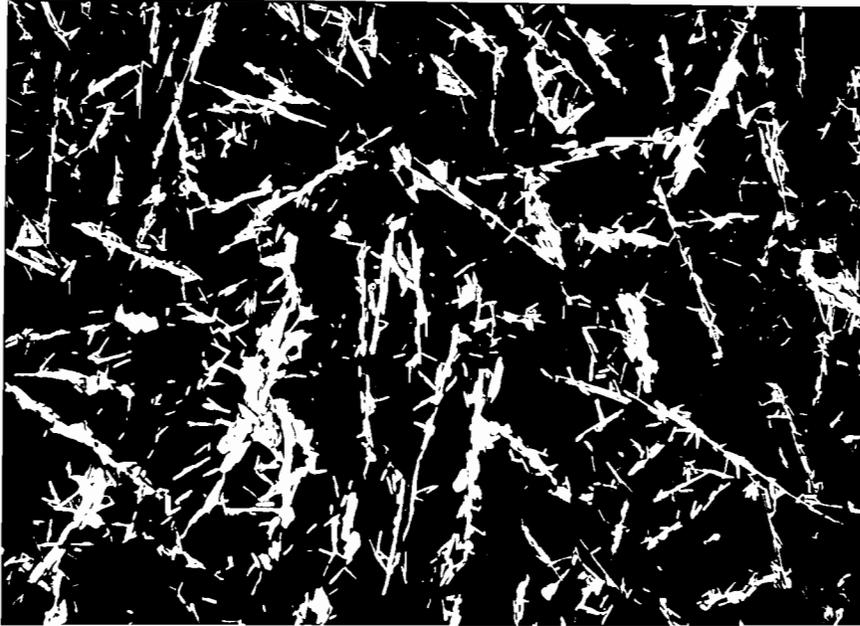


Figura III.21 - Micrografia da amostra $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{80}\text{B}_5$, tratada termicamente a 600°C durante 1 hora (aumento de 1000 vezes).



Figura III.22 - Micrografia da amostra $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{80}\text{B}_5$, tratada termicamente a 600°C durante 24 horas (aumento de 1000 vezes).

Este aumento nos grãos de ϕ , observado nas micrografias, com o aumento do tempo de tratamento térmico, ajuda a explicar o comportamento de H_c na figura III.17. O decréscimo de H_c nas amostras com tempos de tratamento térmico mais longo está associado ao aumento do tamanho dos grãos de ϕ .

A fase Nd_5Fe_{17} observada no sistema binário Nd-Fe nunca foi observada nas amostras estudadas do sistema ternário Nd-Fe-B, nem em estudos das propriedades magnéticas nem em estudos da microestrutura. A fase com $T_c = 282^\circ C$ observada em algumas ligas do sistema ternário, e que denominamos fase A_3 , não foi observada nas micrografias obtidas via microscopia óptica.

III.3.4 - Nossa explicação para o efeito benéfico do tratamento térmico a $600^\circ C$

Com base nestes resultados, concluímos que o principal efeito benéfico do tratamento térmico a $600^\circ C$ sobre a coercividade dos ímãs NdFeB, se deve à dissolução da fase A_1 e à transformação desta fase em $Nd_2Fe_{14}B$.

A fase A_1 é ferromagnética e seu campo coercivo vale $H_c \approx 5$ kOe. Ela surge no ímã NdFeB após o tratamento de sinterização e se encontra na região intergranular do mesmo. Seu H_c é menor do que o H_c da fase ϕ ($H_c \approx 12$ kOe). Suponhamos que A_1 esteja em contato com a fase ϕ , como ilustrado na figura III.23.

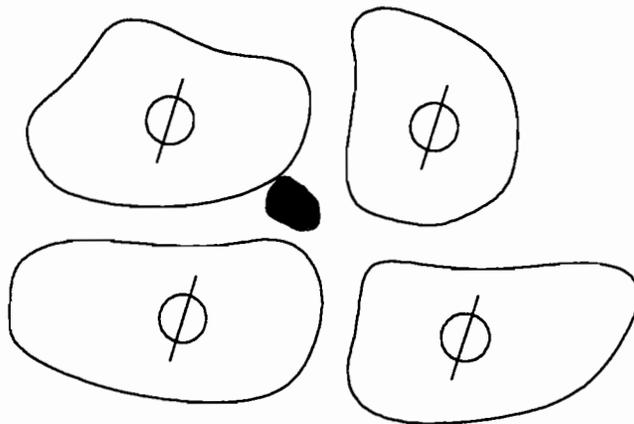


Figura III.23 - Presença da fase A_1 na região entre os grãos da fase ϕ no ímã NdFeB.

Se aplicarmos um campo inverso no ímã NdFeB, grande o suficiente para inverter a magnetização em A_1 , a magnetização de uma pequena região do grão de ϕ que está em contato com A_1 também vai se inverter devido à interação de troca. E esta pequena região nada mais é do que um domínio de magnetização inversa que vai ajudar na inversão da magnetização em todo o grão e à conseqüente diminuição do H_c . Este processo está ilustrado na figura III.23L.

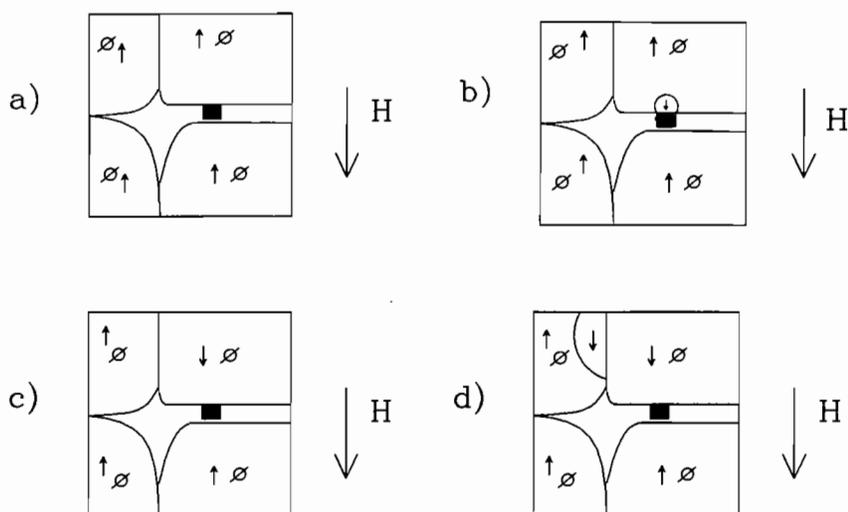


Figura III.23L - Esquema do processo de inversão da magnetização e conseqüente diminuição de H_c devido à presença da fase A_1 entre os grãos de ϕ no ímã NdFeB (Politano, 1992).

Assim, a eliminação de A_1 desta região irá prevenir este tipo de nucleação de domínios inversos e portanto permitir maiores valores de H_c para estes ímãs.

III.3.5 - Análise do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ à luz do modelo de Givord e colaboradores - Confirmação de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como a fase ferromagnética após o tratamento térmico a 600°C

Através de medidas de $M(H)$, $H_c(T)$ e $S_v(T)$ no intervalo de 4,2 a 300 K em uma amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$, tratada termicamente a 600°C durante 1 hora, obtivemos resultados interessantes para este sistema.

Na figura III.24, apresentamos curvas de magnetização específica σ para $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ (600°C / 1 hora) para três temperaturas diferentes ($T = 100, 200$ e 300 K). Para este sistema diluído, os valores de magnetização representam a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, mais uma contribuição proveniente de Nd e $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ que são paramagnéticos nas temperaturas em que foram realizadas as medidas. Considerando-se a pouca quantidade de ferro (15 at%) no sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ e supondo-se que todos os átomos de ferro reagem com os átomos de Nd e B para formar as fases ϕ e $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$, teremos uma grande quantidade de Nd sobrando.

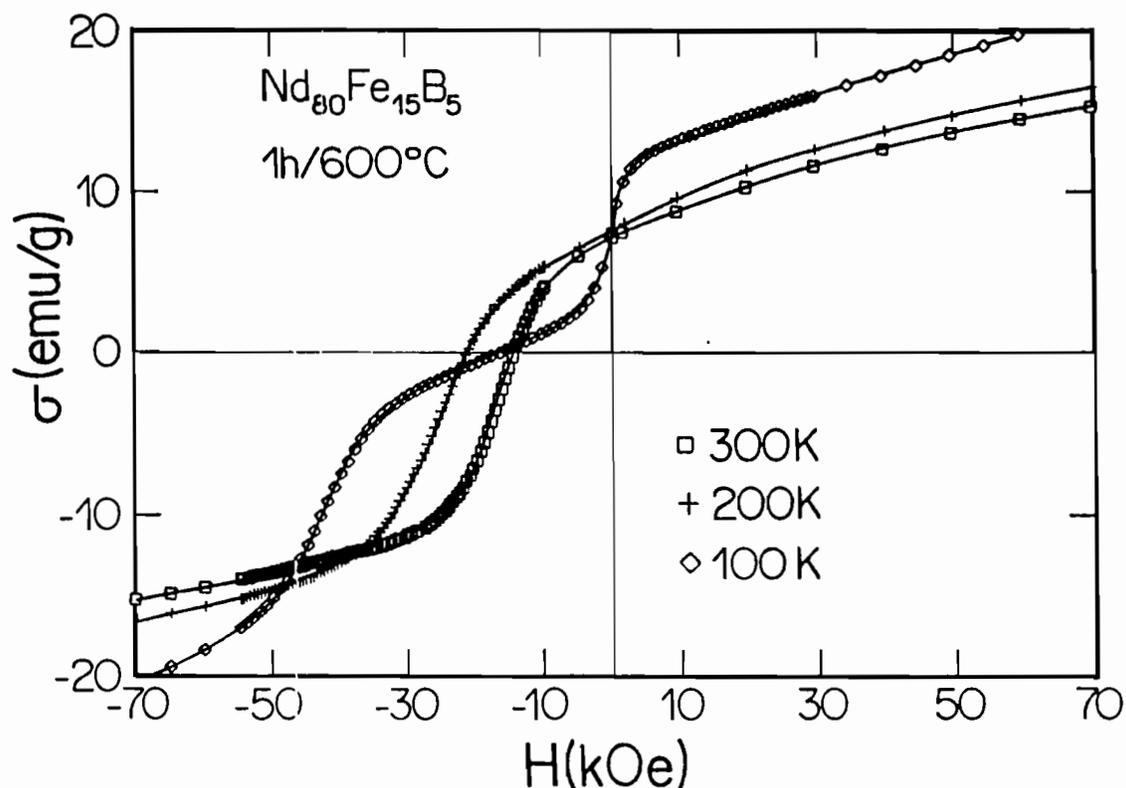


Figura III.24 - Magnetização específica σ versus campo magnético externo H para $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ (Villas-Boas *et al.*, 1990).

III.3.5.A - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é a fase ferromagnética presente após o tratamento térmico a 600°C?

Para avaliar se a fase ferromagnética presente neste sistema após o tratamento térmico é mesmo a fase ϕ , nós assumimos, por simplicidade, que todos os átomos de Fe reagiram com os átomos de Nd e B para formar ϕ^9 , ou seja, 15% de átomos de ferro se combinaram com 2,14% de átomos de neodímio e 1,07% de átomos de boro. Sobraram 77,86% de átomos de Nd e 3,93% de átomos de B. Considerando a massa atômica de Nd (144,24), Fe (55,847) e B (10,81), determinamos que $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ é formado por 9,3% em massa de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 90,3% em massa de Nd e 0,4 em massa de B. O valor da magnetização específica da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ varia de 190 a 170 emu/g entre $T = 100$ e 300 K. No mesmo intervalo de temperaturas, Nd metálico é um paramagneto cuja susceptibilidade decresce de $1,1 \times 10^{-4}$ a $3,9 \times 10^{-5}$ emu/g Oe. Assim, calculando a magnetização específica total para $T = 100$ K obtemos $\sigma_{\text{cal}} = 23,5$ emu/g enquanto $\sigma_{\text{exp}} = 20$ emu/g. Se considerarmos a existência de aproximadamente 40% de $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ no lugar de ϕ , $\sigma_{\text{cal}} = 17,3$ emu/g. Estes dois valores de magnetização específica assim calculados estão em boa concordância com o valor experimental. Lembrando também que a temperatura de Curie da fase formada após o tratamento térmico ($T_c = 310^\circ\text{C}$) é idêntica à T_c de ϕ , podemos concluir que $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é a fase ferromagnética presente neste sistema após o tratamento térmico a 600°C e responsável, portanto, pelo excepcional aumento nos valores de H_c .

Na curva de magnetização para $T = 100$ K há um degrau em $H = 0$, além daquele observado em H_c , bem como valores de σ significativamente altos. Estas características podem ser relacionadas

⁹A partir do estudo da microestrutura via microscopia óptica, determinamos na seção anterior que as fases presentes na amostra tratada durante 1 h são Nd (majoritária), ϕ e $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$. Contudo, as proporções de ϕ e $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ não foram determinadas. Tirando a parte relativa ao Nd ($\approx 90\%$), podemos estimar a parte restante 60% de ϕ e 40% de $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$.

à transição de reorientação de spin que ocorre em $T = 135$ K para $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{14}\text{B}$. Nesta temperatura, a direção de fácil magnetização, que é paralela ao eixo c da célula unitária tetragonal de ϕ , dá lugar a quatro direções fáceis, efetivamente "enfraquecendo" a anisotropia magnética. Assim, um campo aplicado é mais eficiente em ordenar os momentos. Por outro lado espera-se uma redução na magnetização em $H = 0$.

III.3.5.B - Resultados experimentais de $H_c(T)$ e $S_v(T)$

Na figura III.25, apresentamos o campo coercivo H_c de $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ como função da temperatura.

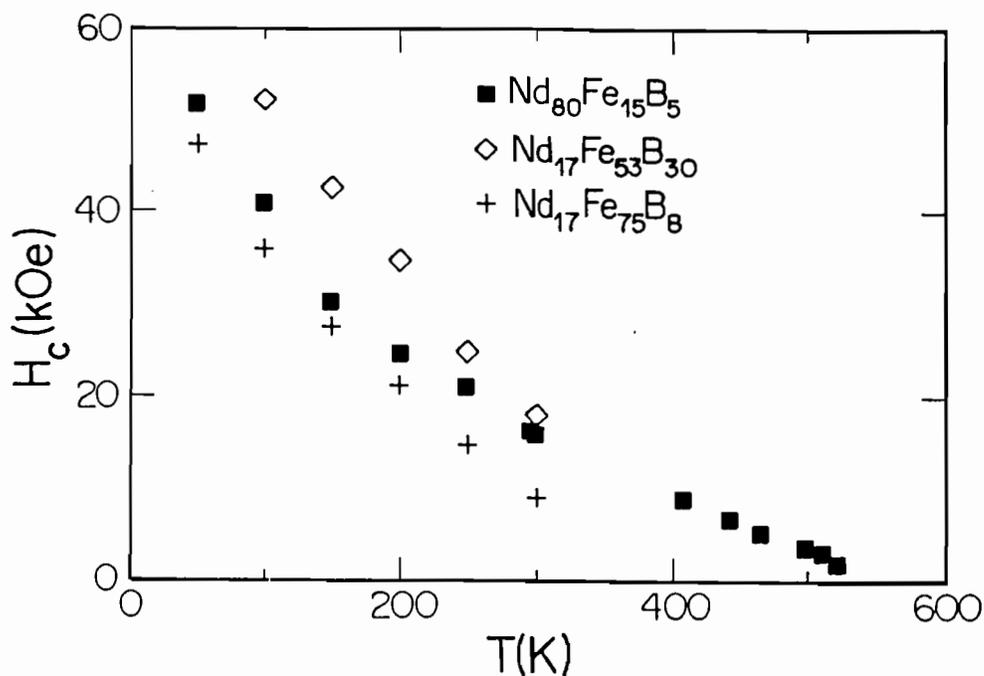


Figura III.25 - $H_c(T)$ para $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ e para os ímãs sinterizados e orientados $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ e $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, estudados no capítulo anterior (Villas-Boas *et al.*, 1990).

Como discutido no capítulo anterior, H_c foi determinado através do cálculo da derivada dM/dH e da identificação de H_c com o valor máximo desta derivada. Para efeito de comparação, também apresentamos na figura III.25 valores de H_c para os ímãs $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ e $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$ estudados no capítulo II. Podemos observar que os valores de H_c para $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ são bastante altos em se tratando de uma liga, e são intermediários aos valores de H_c dos dois ímãs orientados.

Na figura III.26, apresentamos os resultados para a dependência do coeficiente de viscosidade magnética S_v em função da temperatura T .

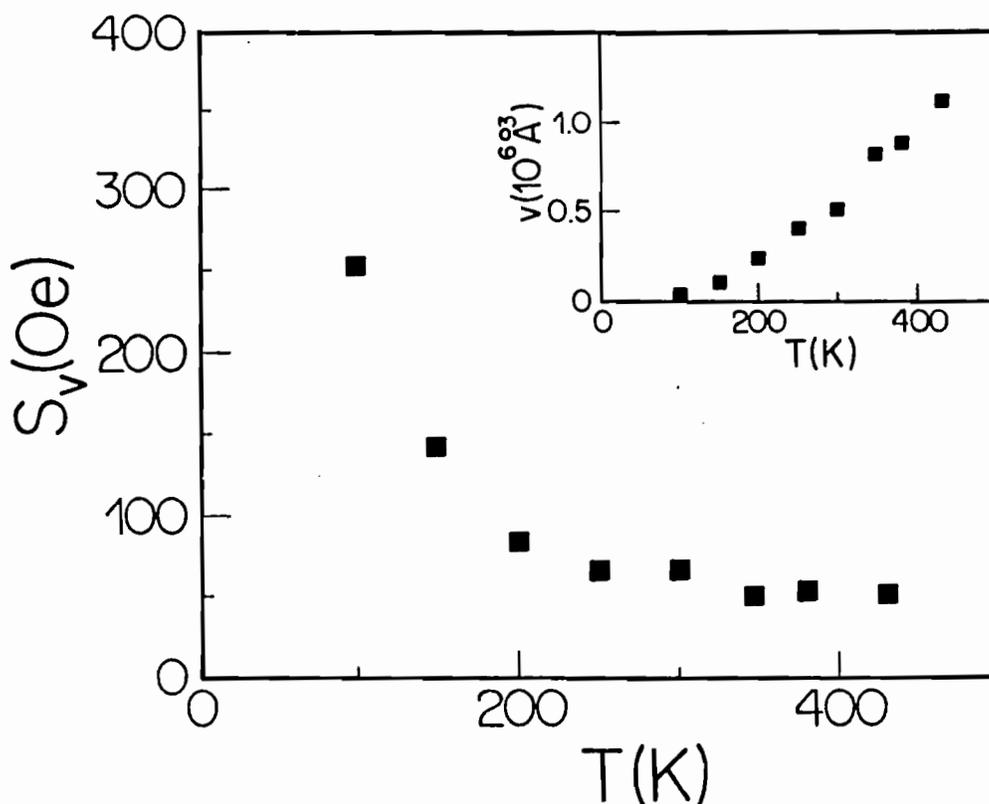


Figura III.26 - $S_v(T)$ para $Nd_{80}Fe_{15}B_5$. No "insert": $v(T)$ para $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ (Villas-Boas *et al.*, 1990).

Estes resultados de $S_v(T)$ foram obtidos através do mesmo procedimento utilizado na determinação de $S_v(T)$ dos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr; x = 8, 30$) descrito no capítulo II. Inclusive a magnitude e a dependência com a temperatura são similares aos resultados obtidos para os ímãs $Nd_{17}Fe_{83-x}B_x$ e apresentados na figura II.18 deste

trabalho. Em temperaturas abaixo de 100 K, a magnetização da fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ e do Nd metálico passam a ser relativamente mais importantes tornando a análise mais difícil neste intervalo. O volume de ativação $v = kT/S_v M_s$ foi calculado usando os valores apropriados de M_s para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (extraídos da figura II.20 do capítulo anterior; Hirosawa *et al.*, 1986b) e nossos valores experimentais de S_v . O resultado é apresentado no "insert" da figura III.25. Estes valores também estão em boa concordância com os valores calculados para os ímãs $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ e apresentados no "insert" da figura II.18.

III.3.5.C - Valores de α e N_{eff} para $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$

Os resultados apresentados na seção anterior serão analisados e discutidos em termos do modelo fenomenológico de Givord e colaboradores (1987a,b; 1988a,b,c). Como foi realizado com os ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) no capítulo anterior, utilizamos aqui a equação proposta por Givord e colaboradores que descreve a coercividade do sistema, considerando a energia necessária para inverter a magnetização através da criação de uma parede de domínio em uma amostra completamente saturada. A inversão que ocorre no volume de ativação v corresponde a transpor a barreira de energia E sob o efeito combinado de um campo aplicado e da ativação térmica. A equação (I.45) descreve H_c neste modelo:

$$H_c = \alpha \gamma / (M_s v^{1/3}) - N_{\text{eff}} 4\pi M_s - 25 S_v. \quad (\text{I.45})$$

Usando os valores medidos de $S_v(T)$, e valores apropriados de $M_s(T)$ e $\gamma(T)^{10}$ para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, foi possível ajustar a equação (I.45) aos valores experimentais de $H_c(T)$ de $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$. Este resultado é apresentado na figura III.27. Contrário aos ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) analisados no capítulo II e a outros sistemas aos quais este modelo foi aplicado (Givord *et al.*, 1987a, 1988b; Viadieu, 1988), não foi possível obter um ajuste plenamente satisfatório para estes dados. Os parâmetros obtidos através do ajuste apresentado na figura III.27 são:

¹⁰Os valores de $\gamma(T)$ utilizados neste ajuste são os mesmos valores utilizados no ajuste dos ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ (R = Nd, Pr; x = 8, 30) na seção II.2.2.A (Givord *et al.*, 1989) e apresentados na figura II.21.

$$\alpha = 0,63 \pm 0,03$$

e

$$N_{\text{eff}} = 0,0 \pm 0,2.$$

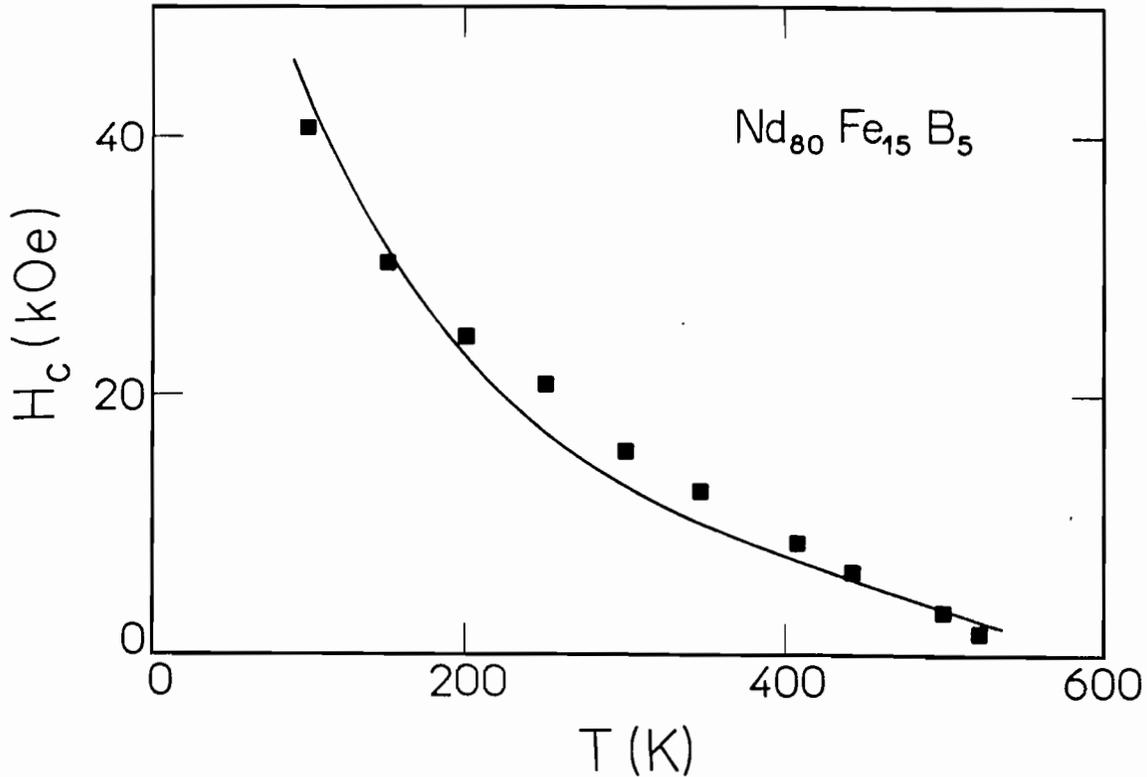


Figura III.27 - $H_c(T)$ para $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ onde a linha cheia corresponde ao ajuste da equação (I.45) aos dados experimentais (Villas-Boas *et al.*, 1990).

O valor $\alpha = 0,63 \pm 0,03$, obtido neste ajuste, é consistente com os valores obtidos para o ímã $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ no capítulo II, onde utilizamos os mesmos valores de $\gamma(T)$ ($\alpha = 0,62 \pm 0,01$ na tabela II.3 ($4,2 < T < T_c$) e $\alpha = 0,57 \pm 0,03$ na tabela II.4 ($300 \text{ K} < T < T_c$)). Ele também concorda com os valores obtidos para os ímãs NdFeB sinterizados e os ímãs NdFeB do tipo MQ (obtidos via resfriamento rápido) estudados por Givord e colaboradores (Givord *et al.*, 1987a, 1988b; Viadieu, 1988). Esta concordância indica que a energia necessária para nuclear uma parede de domínio é similar tanto nos ímãs quanto em $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$.

Contudo, o valor $\alpha = 0,63 \pm 0,03$ para $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ é um pouco menor do que o valor $\alpha = 0,86 \pm 0,03$ do ímã $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ (vide tabela II.5), que foi determinado a partir dos valores de $\gamma(T)$ obtidos das curvas de $M(H)$ (ver seção A.2 do capítulo II).

Quanto ao valor $N_{\text{eff}} = 0,0 \pm 0,2$, como já vimos anteriormente, ele representa um valor médio das interações dipolares, e esquematicamente estas podem ser separadas em duas contribuições. A primeira delas é o campo autodesmagnetizante dos grãos que deveria contribuir com um valor positivo para N_{eff} . A segunda destas contribuições vem dos campos dipolares dos outros grãos. Sendo o valor obtido $N_{\text{eff}} = 0,0 \pm 0,2$, deduzimos que estas duas contribuições praticamente se cancelam. Se compararmos este valor de N_{eff} , com os valores obtidos para os ímãs $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ no capítulo II, para os quais N_{eff} varia de 0,17 a 0,71, dependendo do intervalo em que foi realizado o ajuste e dos valores de $\gamma(T)$ utilizados no mesmo, vemos que não há concordância entre estes valores. Este valor de N_{eff} é comparável aos valores determinados para os ímãs NdFeB tipo MQ (Viadieu, 1988). Para estes ímãs, N_{eff} é muito pequeno e em alguns casos até negativo. Viadieu (1988) atribuiu este resultado a processos coletivos durante a inversão da magnetização, que levam a uma grande redução das interações dipolares entre os grãos.

Como dito anteriormente, estes resultados para α e N_{eff} foram obtidos a partir do melhor ajuste possível para estes dados de $H_c(T)$. Contudo, este ajuste não se mostrou plenamente satisfatório. Imaginamos que uma tentativa com os novos valores de $\gamma(T)$ possam nos fornecer um ajuste mais adequado para $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$.

III.3.6 - Análise do sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ à luz do modelo microestrutural de Kronmüller e colaboradores

Como foi discutido na seção I.3.4 do capítulo I, o modelo de Kronmüller e colaboradores (1988a,b) tenta estabelecer uma relação entre a microestrutura e os mecanismos de coercividade envolvidos no processo de inversão da magnetização dos ímãs NdFeB. Mais especificamente, ele considera como a coercividade se comporta à medida que os parâmetros estruturais desses sistemas se modificam, por

exemplo com o tratamento de sinterização ou com tratamentos térmicos pós-sinterização. Alguns parâmetros estruturais e alguns fatores que podem influenciar a coercividade são: tamanho dos grãos, forma dos grãos, orientação dos grãos, grau de isolamento dos grãos, imperfeições na superfície dos grãos, efeito das fases ferromagnéticas moles, e efeito das fases não-ferromagnéticas (p.ex.: fase $\text{NdFe}_4\text{B}_4(\eta)$, $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$, Nd metálico, óxidos, poros, etc...).

A relação que descreve a dependência do campo coercivo com a temperatura foi representada pela equação (I.18) no capítulo I:

$$H_c = \alpha(T) \frac{2K_1}{J_s} - N_{\text{eff}} M_s, \quad (\text{I.18})$$

e em sua forma mais completa pela a equação (I.18'):

$$H_c = \alpha_K \alpha_\Psi \frac{2K_1}{J_s} - N_{\text{eff}} M_s, \quad (\text{I.18}')$$

onde: (i) α_K é um parâmetro relacionado à microestrutura, que descreve a redução no campo de nucleação ideal devido às heterogeneidades da anisotropia magnetocristalina na superfície dos grãos de ϕ ; (ii) α_Ψ é também um parâmetro microestrutural que considera a redução no campo de nucleação ideal devido ao grau de desalinhamento dos grãos de ϕ no ímã; e (iii) N_{eff} é uma média local do fator desmagnetizante efetivo.

Reescrevendo (I.18') na forma:

$$H_c / M_s = \alpha_K H_N^{\text{min}} - N_{\text{eff}} \quad (\text{I.24}')$$

onde H_N^{min} é o campo de nucleação mínimo¹¹ dado pela equação:

$$H_N^{\text{min}} = (2K_1 / M_s^2) \alpha_\Psi^{\text{nuc}}(\text{min}), \quad (\text{I.25})$$

podemos avaliar os campos coercivos medidos em diferentes temperaturas através da equação (I.24'), ou seja, plotando H_c / M_s versus H_N^{min} ,

¹¹O campo de nucleação mínimo é escolhido de forma a fornecer o menor limite para H_c . Ele é obtido considerando-se que a nucleação de um domínio de magnetização inversa se inicia com os grãos que estão orientados a 45° em relação ao campo aplicado. Dessa forma, α_Ψ é fixado e somente α_K será determinado.

obtemos uma relação linear. A partir dessa relação os parâmetros α_K e N_{eff} podem ser obtidos.

Kronmüller e colaboradores determinaram α_K e N_{eff} para vários ímãs NdFeB (Kronmüller *et al.*, 1988a,b), e também para ímãs NdFeB dopados com Al_2O_3 com diferentes tempos de sinterização (Kiss *et al.*, 1989). Tanto α_K quanto N_{eff} aumentam com o aumento do tempo de sinterização para estes ímãs.

Neste trabalho, estudamos a coercividade em amostras de $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ que foram tratadas termicamente a $600^\circ C$ durante tempos diferentes e vamos comparar esses resultados com o modelo de Kronmüller e colaboradores. Uma das motivações para a aplicação deste modelo ao sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ é que tratamentos térmicos por tempos variados devem resultar em grãos de ϕ de tamanhos e formas diferentes. Como estudamos a microestrutura destas amostras via microscopia óptica esperamos poder entender melhor estes resultados.

A dependência do campo coercivo com a temperatura para as amostras $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ tratadas a $600^\circ C$ durante 5 min, 30 min e 1 hora é apresentada na figura III.28. Um decréscimo monotônico de H_c pode ser observado à medida que a temperatura aumenta em todas as amostras.

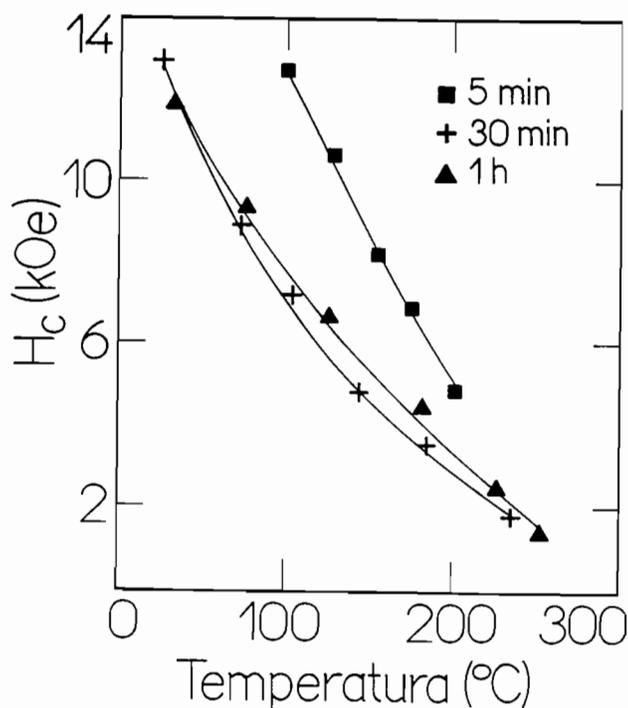


Figura III.28 - $H_c(T)$ para as amostras $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ tratadas termicamente a $600^\circ C$ por diferentes tempos.

Na figura III.29 apresentamos o resultado do ajuste H_c/M_s versus H_N^{\min} para as 3 amostras. Obtivemos 3 retas que se ajustam muito bem aos pontos e de onde extraímos os valores dos parâmetros α_K e N_{eff} . Os valores dos campos coercivos utilizados no ajuste são os valores experimentais apresentados na figura III.28. Os valores para M_s e H_N^{\min} são valores medidos em monocristais de $Nd_2Fe_{14}B$ (Kiss *et al.*, 1989).

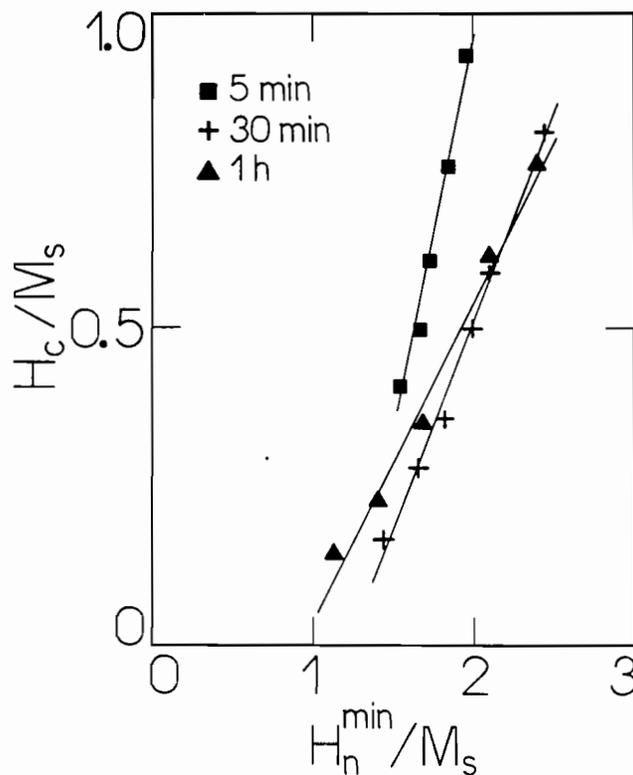


Figura III.29 - Ajuste para determinação de α_K e N_{eff} das amostras $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ tratadas termicamente a 600°C por diferentes tempos.

Os valores de α_K e N_{eff} obtidos com o ajuste são apresentados na tabela III.3. Tanto α_K quanto N_{eff} diminuem com o aumento do tempo de tratamento. Esse decréscimo monotônico de α_K e N_{eff} pode ser observado na figura III.30. Também podemos observar na figura III.31 uma proporcionalidade entre esses parâmetros.

Tempo de Tratamento	α_K	N_{eff}
5 min	1.22 ± 0.06	1.5 ± 0.1
30 min	0.65 ± 0.03	0.79 ± 0.07
1 h	0.50 ± 0.03	0.46 ± 0.05

Tabela III.3 - Valores do parâmetro microestrutural α_K e do fator desmagnetizante N_{eff} .

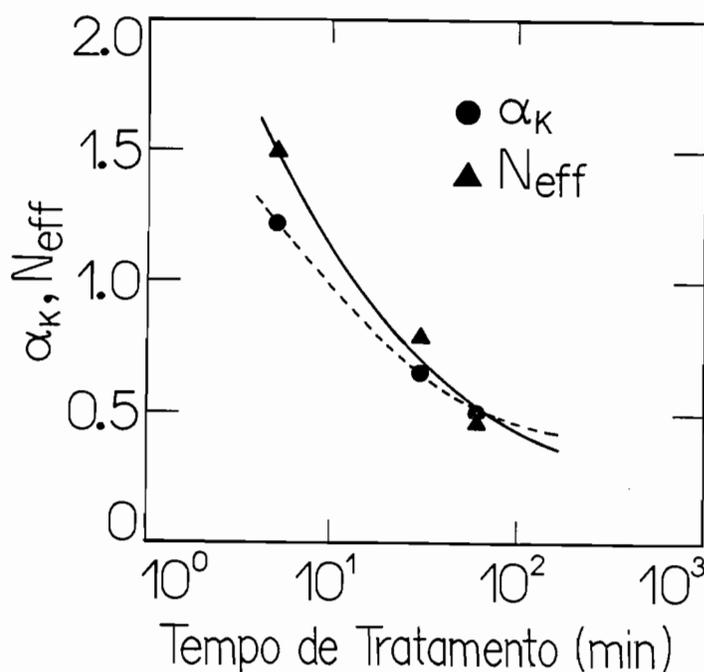


Figura III.30 - Dependência de α_K e N_{eff} com o tempo de tratamento.

Este comportamento monotônico decrescente tanto de α_K quanto de N_{eff} no caso das amostras $Nd_{80}Fe_{15}B_5$, difere do observado por Kiss e colaboradores (1989) em ímãs $NdFeB$ dopados com Al_2O_3 sinterizados durante diferentes intervalos de tempo. Estes autores observaram um aumento tanto em α_K quanto em N_{eff} com o aumento do tempo de sinterização, relacionando o aumento em α_K com uma melhoria na qualidade da superfície do grão com a sinterização.

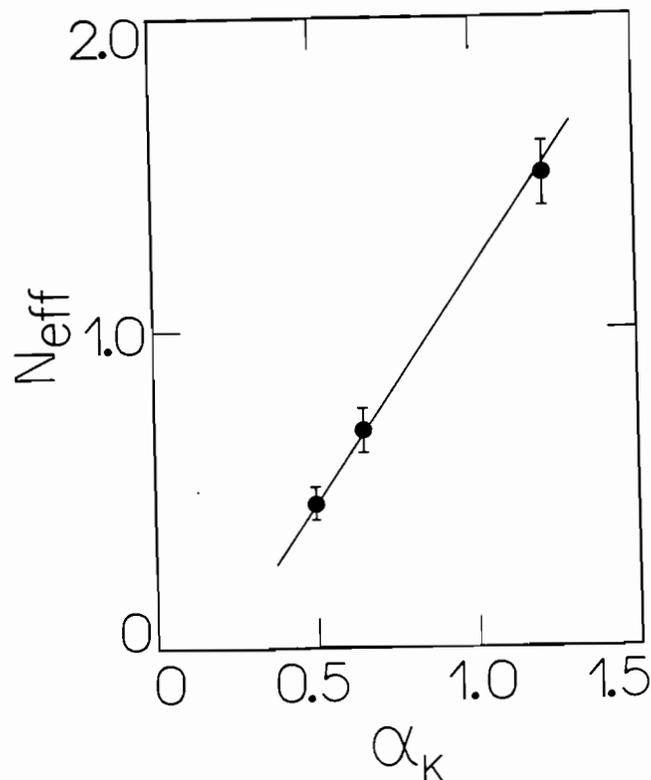


Figura III.31 - α_K versus N_{eff} .

III.3.6.A - Analisando os valores α_K e N_{eff} obtidos para $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ com o auxílio do estudo de sua microestrutura

A análise microestrutural nos permitiu constatar que os grãos de ϕ aumentam de tamanho durante o tratamento térmico a 600°C, principalmente através de um decréscimo em suas razões comprimento/diâmetro. Inicialmente os grãos têm forma de agulha e tornam-se mais arredondados à medida que o tempo aumenta. Existe um considerável aumento na superfície dos grãos acompanhando o processo. Além disso, podemos afirmar que com o aumento do tempo de tratamento o aumento de volume dos grãos de ϕ ocorre muito mais rapidamente do que a mudança na forma dos mesmos.

Está bem estabelecido na literatura que a nucleação de domínios de magnetização inversa na superfície dos grãos é um importante fator limitante na coercividade dos ímãs de terras-raras (Ramesh e Srikrishna, 1988). Assim, sugerimos que o decréscimo em α_K com o tempo de tratamento é devido a um aumento no número de

imperfeições por grão que resulta do aumento na área da superfície dos mesmos (DeBlois e Bean, 1959; Ramesh e Srikrishna, 1988).

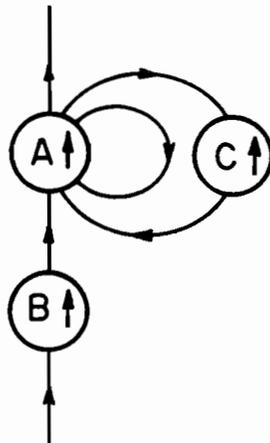


Figura III.32 - Esquema de campos desmagnetizantes.

O decréscimo observado para N_{eff} como uma função do tempo de tratamento pode ser entendido a partir da figura III.32. Nesta figura, o campo desmagnetizante do grão A ajuda a desmagnetizar o grão C, mas inibe a desmagnetização do grão B. Através das análises microestruturais observamos que os grãos de ϕ estão aglomerados em torno das agulhas de $Nd_{5}Fe_{2}B_{6}$. Então, para explicar o decréscimo em N_{eff} , supomos que exista uma situação similar à da figura III.32, onde, à medida que os grãos de ϕ crescem na matriz rica em Nd, os momentos se orientam de tal forma a estabilizar o momento dos grãos vizinhos. (Os grãos têm um diâmetro da ordem de $1 \mu m$ e não foi possível fazermos observações de domínios para verificarmos esta hipótese.) Assim, consideremos novamente as duas contribuições dos campos desmagnetizantes, ou seja, a contribuição dos grãos vizinhos e a contribuição do próprio grão. A contribuição autodesmagnetizante, NM_s , dependente do fator desmagnetizante N — que, por sua vez, varia apenas à medida que a forma do grão muda — cresce mais lentamente do que o campo desmagnetizante dos grãos vizinhos, proporcional ao volume do grão. Cálculos preliminares baseados nas microestruturas observadas de $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ indicam que os campos desmagnetizantes dos grãos vizinhos são fortes o suficiente para dar conta do decréscimo observado em N_{eff} . Detalhes destes cálculos serão apresentados na seção a seguir.

III.3.6.B - Cálculos para estimar os campos

desmagnetizantes em $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$

O sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ já foi estudado através do modelo fenomenológico de Givord e colaboradores e também através do modelo microestrutural de Kronmüller e colaboradores. Contudo, gostaríamos de determinar de forma mais direta o valor do fator desmagnetizante dos grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, que hipoteticamente, estão dispersos em uma matriz rica em Nd.

A partir das micrografias das amostras é possível avaliar a qualidade e a consistência dos resultados obtidos com o modelo microestrutural de Kronmüller e colaboradores. Consideremos então dois grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cuja disposição no sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ está ilustrada na figura III.33.a¹².

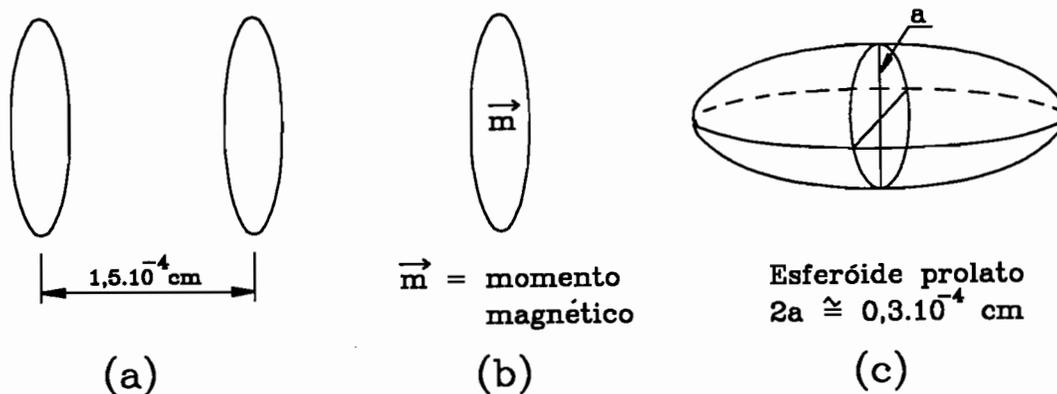


Figura III.33 - (a) Disposição de dois grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ no sistema $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$. (b) Orientação do momento \vec{m} no grão de ϕ . (c) O grão de ϕ é considerado um elipsóide.

A seguir, vamos assumir que os grãos sejam dipolos pontuais, a fim de utilizarmos a expressão para o campo dipolar (ou campo desmagnetizante) criado por um dipolo sobre outro. Supondo que a distância entre os dois dipolos é muito grande, o campo dipolar é dado por:

¹²Estas dimensões foram extraídas da micrografia da amostra $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{15}\text{B}_5$ tratada termicamente a 600°C durante 1 hora (vide figura III.21).

$$H = 2m/r^3, \quad (III.2)$$

considerando a orientação dos momentos indicada na figura III.33.b.

A fim de calcular o momento magnético dos grãos de $Nd_2Fe_{14}B$, uma vez conhecido o valor da magnetização de saturação para a fase $Nd_2Fe_{14}B$ ($M_s = 1300 \text{ emu/cm}^3$), nós supomos que os grãos de $Nd_2Fe_{14}B$ têm a forma de esferóides prolatos (vide figura III.33.c) cujo volume é $V = 4\pi abc/3$. Dessa forma é possível estimar um valor de 55 Oe para o campo dipolar. Em geral, entretanto, os grãos são mais próximos do que na configuração esquematizada e os campos dipolares podem ser muito maiores. A distância característica entre os grãos, obtida das micrografias da seção III.3.4 (figuras III.19, III.20, III.21 e III.22), é da ordem de $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ o que fornece um campo dipolar maior do que 10^3 Oe .

No capítulo I, vimos que o campo dipolar ou campo desmagnetizante que age sobre um grão pode ser expresso por $H_d = -N_{\text{eff}} M_s$, onde N_{eff} é o fator desmagnetizante efetivo, e que este campo é uma composição de duas partes H_{env} e H_{self} . H_{env} é o campo dipolar devido aos grãos vizinhos e H_{self} é o campo autodesmagnetizante devido ao próprio grão.

A expressão para estas duas partes pode ser escrita como

$$H_d = H_{\text{env}} + NM_s. \quad (III.3)$$

Supomos que H_{env} é o campo dipolar calculado anteriormente e que ele tem um sinal oposto à segunda contribuição. Então, à medida que o grão cresce, é possível que o primeiro termo cresça mais rapidamente do que o segundo de forma que $H_d = -N_{\text{eff}} M_s$, onde N_{eff} decresce com o tempo.

Considerando que, com o tratamento térmico a 600°C os grãos de $Nd_2Fe_{14}B$ na matriz rica em Nd crescem perpendicularmente à direção do momento (direção de fácil magnetização), podemos concluir que o fator N cresce vagarosamente, à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta. Todavia, H_{env} deveria aumentar mais rapidamente já que este termo é proporcional ao volume.

Analisando os valores de N_{eff} para $Nd_{80}Fe_{15}B_5$, obtidos a

partir do modelo microestrutural de Kronmüller e colaboradores e apresentados na tabela III.3, parece razoável dizer que um aumento em H_{env} com o tempo de tratamento térmico do grão é suficiente para explicar a redução em N_{eff} .

Com base nessa discussão vimos que podemos calcular H_{env} usando um modelo de dipolo simples e N usando as equações de Osborn (Cullity, 1972). Contudo, seria muito interessante dispor de um cálculo mais sofisticado para ver até que ponto essas aproximações são válidas.

CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos o comportamento da coercividade em dois sistemas: (i) ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ ($R = Nd, Pr$) com teor normal de boro ($x = 8$) e alto teor de boro ($x = 30$), e (ii) em ligas eutéticas de composição $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ constituídas de uma matriz rica em Nd, e de grãos das fases ϕ ($Nd_2Fe_{14}B$) e $Nd_5Fe_2B_6$.

A partir do estudo da dependência de $H_c(T)$ e $S_v(T)$ nos ímãs $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ determinamos os valores dos parâmetros α e N_{eff} do modelo de coercividade de Givord e colaboradores. Os campos dipolares determinados a partir das curvas de desmagnetização obtidas em diferentes H_{sat} estão em boa concordância com os valores obtidos via $H_c(T)$, confirmando a utilidade do modelo de Givord no estudo dos efeitos dos campos dipolares sobre a coercividade destes ímãs. Uma análise da dependência angular de H_c sugere que a anisotropia não é reduzida no volume de ativação v , o que também está em concordância com as premissas do modelo de Givord. Todos os nossos resultados confirmam que nestes ímãs o mecanismo que governa a coercividade é a nucleação de paredes de domínio.

No caso do sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$, a coercividade foi analisada segundo o modelo de Givord e colaboradores e também segundo o modelo de Kronmüller e colaboradores. As medidas de magnetização em baixas temperaturas confirmaram que $Nd_2Fe_{14}B$ é a fase coerciva presente em $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ após o tratamento térmico a $600^\circ C$. Por outro lado, através da análise de $H_c(T)$ via o modelo microestrutural de Kronmüller e do estudo via microscopia óptica, foi possível obter resultados mais significativos para a variação de α e N_{eff} devido ao efeito do tratamento térmico. O estudo via microscopia óptica nos mostrou que a situação hipotética onde $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ seria constituído de grãos de ϕ imersos em uma fase rica em Nd, não-magnética, e isolados uns dos outros não corresponde à realidade. Dessa forma, $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ ainda não é o sistema mais adequado para se realizar uma investigação modelo.

Neste trabalho concluímos que tanto os ímãs RFeB quanto o sistema $Nd_{80}Fe_{15}B_5$ são sistemas bastante complexos do ponto de vista microestrutural e de sua coercividade. Uma proposta para trabalhos futuros seria utilizar os modelos de coercividade aqui empregados em

filmes finos de materiais magnéticos duros com microestrutura conhecida. Utilizando técnicas usuais de fotolitografia, fotogração e de deposição (por exemplo, via "sputtering") talvez seja possível obter-se filmes finos magnéticos cujos grãos podem apresentar diferentes tamanhos e formas, e também variados espaçamentos entre os mesmos. Dessa maneira, esses filmes se apresentam como sistemas onde seria possível testar modelos de coercividade com um perfeito controle e conhecimento da microestrutura. E dessa forma, é possível esperar uma concordância quantitativa melhor entre a experiência e os modelos teóricos.

Estudando ligas eutéticas do sistema binário Nd-Fe foi possível determinar as propriedades magnéticas do novo composto intermetálico $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, com destaque à determinação de sua anisotropia planar. Estudando ligas do sistema ternário Nd-Fe-B, apresentamos nossa hipótese de que o principal efeito benéfico do tratamento térmico sobre a coercividade dos ímãs NdFeB, se deve à dissolução da fase A_1 e à transformação da mesma na fase ϕ .

Finalmente, consideramos os assuntos estudados neste trabalho um conjunto bastante completo que nos permitiu uma visão bem ampla dos vários métodos e modelos com os quais pode-se estudar mecanismos de coercividade em sistema ferromagnéticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adler E e Hamann P, 1985 *Proc 4th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Dayton, Ohio) 747.
- Aharoni A, 1966 *Phys Stat Sol* 16 3.
- Aharoni A, 1986 *IEEE Trans Magn* MAG-22 478.
- Alameda J M, Givord D, Lemaire R e Lu Q, 1981 *J Appl Phys* 52 2079.
- Alperin H A, Gillmor W R, Pickart S J e Rhyne J J, 1979 *J Appl Phys* 50 1958.
- Asti G e Bolzoni F, 1980 *J Mag Magn Mater* 20 29.
- Barbier J C, 1954 *Ann Phys Paris* 9 84.
- Bean C P e Livingston J D, 1959 *J Appl Phys* 30 120S.
- Becker J J, 1968a *J Appl Phys* 39 1270.
- Becker J J , 1968b *IEEE Trans Magn* MAG-4 239.
- Becker J J , 1968c *J Appl Phys* 39 1270.
- Becker J J , 1969a *IEEE Trans Magn* MAG-9 211.
- Becker J J , 1969b *IEEE Trans Magn* MAG-9 214.
- Becker J J, 1971 *AIP Conference Proceedings nº5* (AIP, Nova York) 1067.
- Bertram H e Bhatia A K, 1973 *IEEE Trans Magn* MAG-9 127.
- Bezinge A, Yvon K, Braun H F, Muller J e Nissen H U, 1987 *Phys Rev B* 36 1406.
- Brown Jr. W F, 1945 *Rev Mod Phys* 17 15.
- Brown Jr. W F, 1959 *J Appl Phys* 30 130S.
- Brown Jr. W F, 1962 *"Magnetostatic Principles in Ferromagnetism"* (ed. Wohlfarth E P, North-Holland Publishing Co., Amsterdam) 1.
- Brown Jr. W F, 1963 *"Micromagnetics"* (Robert E Krieger Publishing Co., Huntington, Nova York).
- Buschow K H J, Van Diepen A M e de Wijn H W, 1974 *Solid State Commun* 15 903.
- Buschow K H J, 1977 *Rep Prog Phys* 40 1179.
- Buschow K H J, De Mooij D B e Van Noort H M, 1985 *Philips J Res* 40 227.
- Buschow K H J, 1986 *Mat Sci Repts* 1 1.
- Buschow K H J, 1991 *Rep Prog Phys* 54 1123.

- Cabral F A O, Turtelli R S, Gama S e Machado F L A, 1989 *IEEE Trans Magn MAG-25* 5.
- Cabral F A O e Gama S, 1990a *IEEE Trans Magn MAG-26* 1930.
- Cabral F A O e Gama S, 1990b *J Less-Common Met* 167 31.
- Cabral F A O, 1991 "Tese" (Faculdade de Engenharia de Campinas - Universidade Estadual de Campinas)
- Cadieu F J, Hedge H, Kamprath H, Navarathna A e Rani R, 1990 *Proc 6th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Pittsburgh, Filadélfia) II 463.
- Cadogan J M, Gavigan J P, Givord D e Li H S, 1988 *J Phys F: Met Phys* 18 779.
- Cannon J F, Robertson D L e Hall H T, 1972 *Mat Res Bull* 7 5.
- Chang Y -J e Qian X -R, 1986 *Phys Stat Sol A* 93 573.
- Chikazumi S, 1964 "Physics of Magnetism" (Robert E Krieger Publishing Co, Malabar, Flórida).
- Coey J M D, 1987 *CEAM News Letter* 7 3.
- Croat J J, 1982 *J Appl Phys* 53 3161.
- Croat J J, Herbst J F, Lee R W e Pinkerton F E, 1984 *J Appl Phys* 55 2078.
- Cullity B D, 1972 "Introduction to Magnetic Materials" (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachussetts).
- De Blois R W, 1958 *J Appl Phys* 29 459.
- De Blois R W e Bean C P, 1959 *J Appl Phys* 30 225S.
- De Blois R W, 1961 *J Appl Phys* 32 1561.
- Drozzina V e Janus R, 1935 *Nature* 135 36.
- Durst K -D e Kronmüller H, 1985 *Proc 4th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Dayton, Ohio) 725.
- Durst K -D, 1986 "Tese" (Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart - Max-Planck Institut - Alemanha)
- Durst K -D e Kronmüller H, 1986 *J Mag Magn Mater* 59 86.
- Durst K -D, Kronmüller H e Schneider G, 1987 *Proc 5th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Bad Soden, Alemanha) 209.
- Durst K -D e Kronmüller H, 1987 *J Mag Magn Mater* 68 63.
- Eckert D, Müller K -H, Nothnagel P, Schneider J e Szymczak R, 1990 *J Mag Magn Mater* 83 197.

- Elbaz D, Givord D, Hirosawa S, Missell F P, Rossignol M F e Villas-Boas V, 1991 *J Appl Phys* 69 5492.
- Fidler J, 1985 *IEEE Trans Magn* MAG-21 1955.
- Fidler J, 1987 *Proc 5th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Bad Soden, Alemanha) 363.
- Fidler J, Knoch G K, Kronmüller H e Schneider G, 1989 *J Met Res* 4 806.
- Foner S, 1959 *Rev Sci Instrum* 30 548.
- Franck F C e Kasper J S, 1958 *Acta Crystall* 11 184.
- Frei E H, Shtrikman S e Treves D, 1957 *Phys Rev* 106 446.
- Fruchart D, Wolfers P, Vuillier P, Yaouanc A, Fruchart R e L'Héritier P, 1984 ou 1985 *Proc 7th Inter Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications* (Bruxelas) 173.
- Gaunt P, 1976 *Philos Mag* 34 775.
- Gaunt P, 1983 *Phylos Mag B* 48 261.
- Gaunt P, 1986 *J Appl Phys* 59 4129.
- Gaunt P, 1988 *Can J phys*, 65 1194.
- Givord D, Liénard A, Perrier de la Bâthie R, Tenaud P e Viadieu T, 1985a *J de Phys* 46 C6-313.
- Givord D, Moreau J M e Tenaud P, 1985b *Solid State Commun* 50 303.
- Givord D, Liénard A, Tenaud P e Viadieu T, 1987a *J Mag Magn Mater* 67 L281.
- Givord D, Tenaud P e Viadieu T e Hadjipanayis G, 1987b *J Appl Phys* 61 3454.
- Givord D, Heiden C, Höehler A, Tenaud P, Viadieu T e Zeibig K, 1988a *IEEE Trans Magn* MAG-24 1918
- Givord D, Tenaud P e Viadieu T, 1988b *IEEE Trans Magn* MAG-24 1921.
- Givord D, Tenaud P e Viadieu T, 1988c *J Mag Magn Mater* 72 247.
- Givord D, Rossignol M e Lu Q, 1989 "Comunicação privada".
- Givord D, Lu Q, Rossignol M F, Tenaud P e Viadieu T, 1990 *J Mag Magn Mater* 83 183.
- Givord D, Lu Q e Rossignol M F, 1991 *Proc NATO School "The Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials"* a ser publicado.
- Givord D, Lu Q, Missell F P, Rossignol M F, Taylor D W e Villas-Boas V, 1992 *J Mag Magn Mater* 104-107 1129.
- Grönefeld M e Kronmüller H, 1989 *J Mag Magn Mater* 80 223.

- Grössinger R, Krewenka R, Sun X K, Eibler R, Kirchmayr H R e Buschow K H J, 1986 *J Less-Common Met* 124 165.
- Grössinger R, Krewenka R, Kirchmayr H R Naastepad Pe Buschow K H J, 1987 *J Less-Common Met* 134 L17.
- Guertin R P, Crow J E, Missell F P e Foner S, 1978 *Phys Rev B* 17, 2183.
- Hadjipanayis G C, Yadlowsky E J e Wallins S H, 1982 *J Appl Phys* 53 2386.
- Hadjipanayis G C e Tao Y F, 1985 *J Phys (Paris)* 46 C6-237.
- Hadjipanayis G C, Tao Y F e Lawless K R, 1985 *Proc 4th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Dayton, Ohio) 657.
- Hadjipanayis G C, Tao Y F e Lawless K R, 1986a *IEEE Trans Magn* MAG-22 1845.
- Hadjipanayis G C e Kim A, 1988 *J Appl Phys* 63 3310.
- Hadjipanayis G C, Tsoukatos A, Strzeszewski J, Long G J e Pringle O A, 1989 *J Mag Magn Mater* 78 L1.
- Harris I R, 1987 *J Less-Common Met* 131 245.
- Herbst J F, 1991 *Rev Modern Phys*, 63(4) 819.
- Herzer G, Fernangel W e Adler E, 1986 *J Mag Magn Mater* 58 48.
- Hiraga K, Hirabayashi M, Sagawa M e Matsuura Y, 1985a *Jpn J Appl Phys* 24 L30.
- Hiraga K, Hirabayashi M, Sagawa M e Matsuura Y, 1985b *Jpn J Appl Phys* 24, 699.
- Hirosawa S, Tokuhara K, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S e Sagawa M, 1986a *J Mag Magn Mater* 61 363.
- Hirosawa S, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M e Yamauchi H, 1986b *J Appl Phys* 59 873.
- Hirosawa S e Sagawa M, 1988 *J Appl Phys* 64 5553.
- Hirosawa S, 1989 *IEEE Trans Magn* MAG-25 3437.
- Hirosawa S, Tsubokawa Y e Shimizu R, 1989 *Proc 10th Inter Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications* (Society of Non-Traditional Technologies, Tóquio) II 465.
- Hirosawa S e Tsubokawa Y, 1990 *J Mag Magn Mater* 84 309.
- Hu B -P, Coey J M D, Cardin C J, Devlin E J e Harris I R, 1988 *J Less-Common Met* 144 L29.
- Jacobs I S e Bean C P, 1955 *Phys Rev* 100 1060.

- Kamprath H, Liu N C, Hedge H e Cadieu F J, 1988 *J Appl Phys* 64 5720.
- Kamprath H, Qian X R, Hedge H e Cadieu F J, 1990 *J Appl Phys* 67 4948.
- Katter M, Wecker J e Schultz L, 1990 *Appl Phys Lett* 56 1377.
- Kiss L F, Martinek G, Forkl A e Kronmüller H, 1989 *Phys Stat Sol (a)* 114 685.
- Kittel C, 1946 *Phys Rev* 70 965.
- Kittel C e Galt J K, 1956 *Solid State Phys* 3 437.
- Knoch K G, Grieb B, Henig E -Th, Kronmüller H e Petzow G, 1990 *IEEE Trans Magn* MAG-26 1951.
- Kojima H, 1982 "Ferromagnetic Materials" (ed. Wohlfarth E P, North-Holland Publishing Co., Amsterdam) 3 capítulo 5.
- Kondorsky E J, 1940 *J Exp Theor Fiz* 10 420.
- Kools F, 1985 *J de Phys* 46 C6-349.
- Kronmüller H, Durst K D e Martinek G, 1987 *J Mag Magn Mater* 69 149.
- Kronmüller H, Durst K D, Hock S e Martinek G, 1988a *J de Phys* 49 C8-623.
- Kronmüller H, Durst K D e Sagawa M, 1988b *J Mag Magn Mater* 74 291.
- Kumar K, 1987 *J Appl Phys* 63 (6) R13.
- Landgraf F J G, Schneider G, Villas-Boas V e Missell F P, 1990 *J Less-Common Met* 163 209.
- Landgraf F J G, Missell F P, Knoch G, Grieb B e Henig E -Th, 1991a *J Appl Phys* 10 6107.
- Landgraf F J G, Missell F P, Rechenberg H R, Schneider G, Villas-Boas V, Moreau J M, Paccard L e Nozières J P, 1991b *J Appl Phys* 70 6125.
- Liao L X, Altounian Z e Ryan D H, 1990 *J Appl Phys* 67 4821.
- Livingston J D, 1973 *AIP Conf Proc* 10 643.
- Livingston J D e Martin D L, 1977 *J Appl Phys* 48 1350.
- Livingston J D, 1985a *Proc 8th Intern Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications* (Dayton, Ohio) 423.
- Livingston J D, 1985b *J Appl Phys* 57 4137.
- Livingston J D, 1987 *IEEE Trans Magn* MAG-23 2109.
- Main Slike P, Hall S E, Lessinger L, Germain G, Declercq J P e Woolfson M M, "A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data" (University of York, Reino Unido e University of Louvain, Bélgica).

- Maki K e Kronmüller H, 1990 *Phys Status Solidi A* 118 253.
- Martinek G e Kronmüller H, 1990 *J Mag Magn Mater* 86 177.
- Martinek G, Kronmüller H e Hirosawa S, 1990 *J Mag Magn Mater* 89 369.
- Martinez J C G, 1988 "*Dissertação de mestrado*" (Instituto de Física da Universidade de São Paulo)
- Martinez J C G, Missell F P e Landgraf F J G, 1988 *J Mag Magn Mater* 74 267.
- Matsura Y, Hirosawa S, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M e Osamura, 1985 *Jpn J Appl Phys* 24 L635.
- Mc Caig M, 1977 "*Permanent Magnets in Theory and Practice*" (Pentech Press Limited, Plymouth, Devon, Londres).
- Mishra R K, Thomas G, Yoneyama T, Fukono A e Ojima T, 1981 *J Appl Phys* 52 2517.
- Moreau J M, Paccard L, Nozières J P, Missell F P, Schneider G e Villas-Boas V, 1990 *J Less-Common Met* 163 245.
- Morrish A H, 1965 "*The Physical Principles of Magnetism*" (J Wiley and Sons Inc, Nova York, Nova Jersey).
- Néel L, 1947 *Compt Rend* 224 1488.
- Néel L, 1950 *J Phys Rad* 11 49.
- Neiva A C, Yonamine T, Landgraf F J G e Missell F P, 1990 *Proc 6th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Carnegie Mellon University, Pittsburgh) II 236.
- Neiva A C, Landgraf F J G e Missell F P, 1992a a ser publicado no *Journal of Alloys and Compounds*.
- Neiva A C, Landgraf F J G, Politano R, Rechenberg H R e Missell F P, 1992b a ser apresentado no "*XII Workshop in RE magnets and their applications*" (Austrália, julho de 1992).
- Nozières J P, 1990 "*Tese*" (Université Joseph Fourier - Grenoble I - França).
- Nozières J P e Rechenberg H R, 1991 *Solid State Commun* 79 21.
- Ormerod J, 1984 *Proc Europ Conf NdFeB* 69.
- Paccard D, Le Roy J e Moreau J M, 1979 *Acta Crystall B* 35 1315.
- Pastushenkov J, Durst K -D e Kronmüller H, 1987 *Phys Status Solidi A* 104 487.
- Politano R, 1989 "*Relatório de iniciação científica*" (LMM-IFUSP / CNPq, processo nº 804001/88-O/FA)

- Politano R, Neiva A C, Rechenberg H R e Missell F P, 1992 *Journal of Alloys and Compounds* 184 121.
- Politano R, 1992 "Dissertação de mestrado" a ser defendida (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo)
- Praddaude H C e Foner S, 1976 *Solid State Commun* 20 1117.
- Prejean J J e Souletie J, 1980 *J de Phys* 41 1335.
- Ram U S, Ng D e Gaunt P, 1985 *J Mag Magn Mater* 50 193.
- Ramesh R, Chen J K e Thomas G, 1987 *J Appl Phys* 61 2993.
- Ramesh R e Srikrishna K, 1988 *J Appl Phys* 64 6406.
- Ratnam D V e Buessem W R, 1972 *J Appl Phys* 43 1291.
- Ray A E, 1987 "Soft and Hard Magnetic Materials with Applications Proceedings (ed. American Society for Metals, Publishers Choice Book Mfg. Co., Pensilvânia) 105.
- Rechenberg H R, Paduan-Filho A, Missell F P, Deppe P e Rosenberg M, 1986 *Solid State Commun* 59 541.
- Rechenberg H R, 1989 "Comunicação privada" (LMM-IFUSP).
- Rechenberg H R, Landgraf F J G, Neiva A C, Politano R e Missell F P, 1992 a ser publicado no "Materials Letters".
- Reich S, Shtrikman S e Treves D, 1965 *J Appl Phys* 36 140.
- Rub P, Picoche J C e Schneider-Muntan H I, 1974 *Colloq Inter CNRS* 242 149.
- Sagawa M, Fujimura S, Togawa M e Matsuura Y, 1984a *J Appl Phys* 55 2083.
- Sagawa M, Fujimura S, Yamamoto H, Matsuura Y e Hiraga K, 1984b *IEEE Trans Magn* MAG-20 1584.
- Sagawa M, Fujimura S, Yamamoto H, Matsuura Y, Hirosawa S e Hiraga K, 1985 *Proc 4th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Dayton, Ohio) 587.
- Sagawa M, Hirosawa S, Yamamoto H, Matsuura Y, Fujimura S, Tokuhara H e Hiraga K, 1986 *IEEE Trans Magn* MAG-22 910.
- Sagawa M e Hirosawa S, 1987 "High Performance Permanent Magnet Materials" - *Materials Research Society Symposia Proceedings* (ed. Sankar S G, Herbst J F e Koon N C, Materials Research Society, Pittsburgh) 96 161.
- Sagawa M, Hirosawa S, Otani Y, Miyajima H e Chikazumi S, 1987a *J Mag Magn Mater* 70 316.

- Sagawa M, Hirosawa S, Tokuhara K, Yamamoto H, Fujimura S, Tsubokawa Y e Shimizu R, 1987b *J Appl Phys* 61 3559.
- Sagawa M, Hirosawa S, Tsubokawa Y e Shimizu R, 1987c *Proc 5th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Bad Soden, Alemanha) 229.
- Sagawa M, Hirosawa S, Yamamoto H, Fujimura S e Matsuura Y, 1987d *Jpn J Appl Phys* 26 785.
- Sagawa M e Hirosawa S, 1988a *J de Phys* 49 C8-617.
- Sagawa M e Hirosawa S, 1988b *J Mater Res* 3 45.
- Sanchez Llamazares J L, Calderon F, Bolzoni F, Leccabue F, Hua X R e Nozières J P, 1990 *J Mag Magn Mater* 86 307.
- Schneider G, Henig E -Th, Stadelmaier H H e Petzow G, 1987a *Proc 5th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Bad Soden, Alemanha) 347.
- Schneider G, Henig E -Th, Petzow G e Stadelmaier H H, 1987b *Z Metallkde* 78 694.
- Schneider G et al., 1987c¹
- Schneider G, 1988 "Tese" (Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart - Max-Planck Institut - Alemanha)
- Schneider G, Martinek G, Stadelmaier H H e Petzow G, 1988 *Mater Lett* 7 215.
- Schneider G, Landgraf F J G e Missell F P, 1989a *J Less-Common Met* 153 169.
- Schneider G, Landgraf F J G, Villas-Boas V e Missell F P, 1989b *Proc 10th Inter Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications* (Society of Non-Traditional Technologies, Tóquio) I 63.
- Schneider G, Landgraf F J G, Villas-Boas V, Bezerra G H, Missell F P e Ray A E, 1989c *Mater Lett* 8 472.
- Schnitzke K, Schultz L, Wecker J e Katter M, 1990 *Appl Phys Lett* 56 587.
- Senno H e Tawara Y, 1974 *IEEE Trans Magn* MAG-10 313.
- Shtrikman S e Treves D, 1960 *J Appl Phys* 31 72S.
- Shtrikman S e Treves D, 1963 "Magnetism" (ed. Rado G T e Suhl H, Academic Press, Nova York e Londres) III 395.
- Stacey T D, 1960 *Aust J Phys* 13 599.

¹A referência "Schneider et al., 1987c" é na verdade a mesma referência "Schneider et al., 1987b".

- Stadelmaier H H, ElMasry N A, Liu N C e Cheng S F, 1984 *Mat Lett* (2) 411.
- Stadelmaier H H, Schneider G e Ellner M, 1986 *J Less-Common Met* 115 L11.
- Stadelmaier H H, Schneider G, Henig E -Th e Ellner M, 1991 *Mater Lett* 10 303.
- Stoner E C e Wohlfarth E P, 1948 *Philos Trans Roy Soc London* 240A 599.
- Street R e Wooley J C, 1949 *Proc Phys Soc* 62A 562.
- Street R e Wooley J C, 1950 *Proc Phys Soc* 63B 509.
- Strnat K, Hoffer G, Olson J, Ostertag W e Becker J J, 1967 *J Appl Phys* 52 2517.
- Sucksmith W e Thompson J E, 1954 *Proc Roy Soc A* 225 362.
- Tang W, Zhou S e Wang R, 1988 *J Mag Magn Mater* 75 416.
- Tang W, Zhou S e Bing H, 1991 *J Mag Magn Mater* 94 67.
- Taylor R C, McGuire T R, Coey J M D e Gangulee A, 1978 *J Appl Phys* 49 2885.
- Tawara Y e Senno H, 1973 *Jpn J Appl Phys* 12 761.
- Tenaud P, 1988 "Tese" (Université Joseph Fourier - Grenoble I - França).
- Terekhova J F, Maslova E V e Savitskiy Y M, 1965 *Russ Metall* 6 50.
- Träuble H, Boser O, Kronmüller H e Seeger A, 1965 *Phys Stat Sol* 10 283.
- Tsubokawa Y, Shimizu R e Hirosawa S, 1989 *Proc 10th Inter Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications* (Society of Non-Traditional Technologies, Tóquio) II 459.
- Viadieu T, 1988 "Tese" (Université Joseph Fourier - Grenoble I - França).
- Villas-Boas Gomes V, 1988 "Dissertação de mestrado" (Instituto de Física da Universidade de São Paulo)
- Villas-Boas V, Missell F P e Cunha S F, 1988 *J Appl Phys* 64 (10) 5549.
- Villas-Boas V, Missell F P e Hirosawa S, 1989 *Proc 10th Inter Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications* (Society of Non-Traditional Technologies, Tóquio) II 305.
- Villas-Boas V, Missell F P, Schneider G, Lu Q e Givord D, 1990 *Solid State Commun* 74 683.

- Villas-Boas V e Missell F P, 1991² "*III Simpósio de Materiais Magnéticos*" (ed. F J G Landgraf, Associação Brasileira de Metais, São Paulo)
- Wohlfarth E P, 1963 "*Magnetism*" (ed. Rado G T e Suhl H, Academic Press, Nova York e Londres) III 351.
- Wohlfarth E P, 1984 *J Phys F* 14 L155.
- Wojtowicz P J e Rayl M, 1968 *Phys Rev Lett* 20 1489.
- Xu Y, Chu D, Yang G, Xu W, Liu Y e Ji S, 1987 *Proc 5th Intern Symp on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys* (Bad Soden, Alemanha) 101.
- Yang C J, Choi S D e Lee W Y, 1991a *J Appl Phys* 69 5527.
- Yang C J, Lee W Y, Choi S D e Jeong Y H, 1991b *Mater Lett* 12 233.
- Zijlstra H, 1982 "*Ferromagnetic Materials*" (ed. Wohlfarth E P, North-Holland Publishing Co., Amsterdam) 3 37.

²Esta é a referência Villas-Boas et al., 1991 que é citada no capítulo II.

LISTA DE PUBLICAÇÕES ORIGINÁRIAS DESTE TRABALHO

1. **Magnetic viscosity and coercivity in $R_{17}Fe_{83-x}B_x$** , V. Villas-Boas, F. P. Missell e S. Hirosawa, Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications (Soc. Non-Trad. Technology, Tokyo, 1989) vol.II, pp. 305-314.
2. **Additional ferromagnetic phases in Fe-Nd and Fe-Nd-B and the effect of a 600°C annealing**, G. Schneider, F.J.G. Landgraf, V. Villas-Boas e F. P. Missell, Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications (Soc. Non-Trad. Technology, Tokyo, 1989) vol.I, pp. 63-72.
3. **New Stable Phase in Binary Fe-Nd**, G. S. Schneider, F. J. G. Landgraf, V. Villas-Boas, G. H. Bezerra, F. P. Missell e A. E. Ray, Materials Lett. 8 (1989) 472-476.
4. **Coercivity and Magnetic Viscosity in $Nd_{80}Fe_{15}B_5$** , V. Villas-Boas, F. P. Missell, G. Schneider, Q. Lu e D. Givord, Solid State Commun. 74 (1990) 683-686.
5. **Solidification and Solid State Transformations in Fe-Nd: A Revised Phase Diagram**, F. J. G. Landgraf, G. S. Schneider, V. Villas-Boas e F. P. Missell, J. Less-Common Met. 163 (1990) 209-218.
6. **A new phase in the Nd-Fe system: Crystal structure of Nd_5Fe_{17}** , J. M. Moreau, L. Paccard, J. P. Nozières, F. P. Missell, G. Schneider, e V. Villas-Boas, J. Less-Common Met. 163 (1990) 245-251.
7. **Angular Dependence of Coercivity in Sintered RFeB Magnets**, D. Elbaz, D. Givord, S. Hirosawa, F. P. Missell, M. F. Rossignol e V. Villas-Boas, J. Appl. Phys. 69 (1991) 5492-5494.

8. **Structural and Magnetic Properties of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ Intermetallic Compound**, F. J. G. Landgraf, F. P. Missell, H. R. Rechenberg, G. Schneider, V. Villas-Boas, J. M. Moreau, L. Paccard, e J. P. Nozières, J. Appl. Phys. 70 (1991) 6125-6127.
9. **Magnetic Properties of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$** , F. P. Missell, H. R. Rechenberg, V. Villas-Boas e F. J. G. Landgraf, a ser publicado em Magnetic Materials and Their Applications, Proceedings of the International Workshop, 21-29 de Maio, 1991, Havana, Cuba.
10. **A direct study of the dipolar field in several NdFeB systems**, D. Givord, Q. Lu, F. P. Missell, M. Rossignol, D. Taylor e V. Villas-Boas, J. Mag. Magn. Mater. 104-107 (1992) 1129-1131.
11. **Coercivity analysis in $\text{R}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$ magnets**, V. Villas-Boas, Q. Lu, M. F. Rossignol, F. P. Missell, D. Givord, D. W. Taylor, S. Hirosawa, a ser publicado no Journal of Magnetism and Magnetic Materials.