UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T3115

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ÍMÃS
AGLOMERADOS E NANOCRISTALINOS**

Marília Emura

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

Orientador: Prof. Dr. Frank P. Missell

Comissão examinadora

Prof. Dr. Frank P. Missell – IFUSP

Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg – IFUSP

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim – IFUSP

Prof. Dr. Daniel Rodrigues – IPT

Prof. Dr. Marcelo Knobel – UNICAMP

Frank P. Missell

Sylvio Canuto
Prof. Sylvio Roberto Accioy Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Trabalho financiado por:
FAPESP, CAPES, CNPq, FINEP

SÃO PAULO
1999

530.41
E55p
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Emura, Marília

Propriedades Magnéticas de Ímãs Aglomerados e
Nanocristalinos. São Paulo, 1999.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Frank Patrick Missell.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Ímãs Aglomerados;
2. Materiais Magnéticos Nanocristalinos;
3. Simulações Micromagnéticas; 4. Ímãs Permanentes.

USP/IF/SBI-034/99

Às "obaatians"

*Elas têm 91 e 95 anos!
E vieram do outro lado do mundo!*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho se desenvolveu em quase 5 anos e meio durante o qual tive a atenção de muitas e muitas pessoas. Em especial, aquelas cujo apoio determinaram a execução de algum ou muitos espaços desta tese:

Frank P. Missell

Jesús M. González

Fernando J.G. Landgraf

Daniel Rodrigues

Angela Pizzo, Maria Cecília Salvadori

Marcelo S. Lancarotte

Maria Virgínia P. Altoé

Renato Cohen

Sérgio Romero

Iran M. Amorim

Paulo S. Martins, Marco A. Meira

Rui, Paulão, Wagner

Daniel Cornejo

Val, Regina, Taeko, Cezar

José Antonio, Shin

Gabriela, Sandra

Maribel, Johans, Fede, Ana, Mireia, Constantino, Antonio Morales

Cida, Suzi, Vicente, Israel, Rubens, Fábio

João Paulo, Elis

Rochel, Yolanda

MUITO OBRIGADA

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – ÍMÃS AGLOMERADOS	11
1.1. ÍMÃS DE FERRITE	14
1.1.1. ESTRUTURA CRISTALINA E MAGNÉTICA DE FERRITES ...	15
1.1.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITES	17
1.1.3. ÍMÃS AGLOMERADOS DE FERRITE.....	19
1.2. ÍMÃS PRODUZIDOS POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA	20
1.2.1. ÍMÃS CONVENCIONAIS	20
1.2.2. ÍMÃS NANOCRISTALINOS MONOFÁSICOS	22
1.2.3. ÍMÃS NANOCRISTALINOS COMPOSTOS	23
A. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$	23
B. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$	25
1.2.4. ESTUDOS EM ÍMÃS AGLOMERADOS DE NdFeB	28
1.3. ÍMÃS HÍBRIDOS	32
2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	36
2.1. TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	37
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	38
2.2.1. ELETROÍMÃ – MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE	39
2.2.2. BOBINA SUPERCONDUTORA - MAGNETÔMETRO DE	
AMOSTRA VIBRANTE	40
2.2.3. ANALISADOR TERMOMAGNÉTICO	41
2.2.4. TÉCNICAS DE MEDIDAS	42
2.2.4.1. Fator desmagnetizante	42
2.2.4.2. Campo coercivo intrínseco	42
2.2.4.3. Ciclos menores de recuo.....	43
2.3. MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA E MAGNÉTICA	43
3. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	47

3.1. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MICROESTRUTURAL DOS ÍMÃS AGLOMERADOS	48
3.1.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	48
3.1.1.1. Perda em massa	49
3.1.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.1.1.3. Microscopia de Força Atômica (MFA)	53
3.1.1.4. Raios X	56
3.1.1.5. Espectroscopia Mössbauer	57
3.1.2. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	60
3.1.2.1. Curvas de histerese	60
3.1.2.2. Ciclos de recuo	62
3.1.2.3. Propriedades magnéticas em função da temperatura .	65
3.2. PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MICROESTRUTURAL DAS LIGAS PRODUZIDAS POR "MELT - SPINNING"	67
3.2.1. PREPARAÇÃO DAS LIGAS	67
3.2.2. $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	67
3.2.2.1. Tratamentos térmicos na amostra parcialmente cristalizada.....	69
3.2.2.2. Propriedades magnéticas em função da temperatura .	77
3.2.3. $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	79
3.2.3.1. Propriedades magnéticas em função da temperatura .	80
4. INTERAÇÕES MAGNÉTICAS	81
4.1. GRÁFICOS DE HENKEL	86
4.2. GRÁFICOS δM	89
4.3. DISTRIBUIÇÃO DOS CAMPOS DE INVERSÃO	92
5. MAGNETIZAÇÃO REVERSÍVEL E IRREVERSÍVEL	97
5.1. MÉTODO DCD – IRM	100
5.2. MÉTODO DA SUSCEPTIBILIDADE REVERSÍVEL	105

5.3. COMPONENTES DA MAGNETIZAÇÃO PELO MÉTODO χ_{rev}^j MODIFICADO	107
5.4. CONSIDERAÇÕES DO MODELO MÓVEL DE PREISACH SOBRE M_{rev}	111
5.5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	117
6. CONCLUSÕES	126
7. SIMULAÇÕES	130
7.1. INTRODUÇÃO	131
7.2. FORMALISMO MICROMAGNÉTICO	135
7.3. MÉTODO DE MONTE CARLO	138
7.4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA	144
7.5. RESULTADOS	148
7.5.1. DEPENDÊNCIA COM a_d	149
7.5.2. DEPENDÊNCIA COM g	152
7.5.3. DEPENDÊNCIA COM m_d	153
7.6. CONCLUSÕES	159
Sugestões para trabalhos futuros	161
Referências Bibliográficas	163

Lista de símbolos

1060	ímã aglomerado 100% ferrite
2401	ímã aglomerado 80% ferrite, 20% MQP-Q
2402	ímã aglomerado 60% ferrite, 40% MQP-Q
2403	ímã aglomerado 40% ferrite, 60% MQP-Q
2203	ímã aglomerado 100% MQP-Q
A	Constante de anisotropia
A	Razão entre energia de troca e energia de anisotropia
B	Indução magnética
$BH_{máx}$	Produto energético máximo
D	Fator desmagnetizante
H	Campo magnético
h	Razão entre o campo aplicado e o campo de anisotropia
H_A	Campo de anisotropia
H_a	Campo magnético aplicado
H_d	Campo desmagnetizante
H_i	Campo magnético interno
H_c	Campo coercivo
MH_c, H_{co}, H_c	Campo coercivo intrínseco
H_K	Campo de anisotropia
J_r	Polarização remanente
J_s	Polarização de saturação
K, K_1, K_2, K_3	Constante de anisotropia
m	Razão entre o quadrado da magnetização e a energia de anisotropia
M	Magnetização
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
MFA	Microscópio de força atômica
MFM	Microscópio de força magnética
$M_d(H)$	Remanência de desmagnetização
$M_r(H)$	Remanência isotérmica
$M_R, 4\pi M_R$	Magnetização remanente, remanência
$M_s, 4\pi M_s$	Magnetização de saturação
M_{irr}	Magnetização irreversível
M_{rev}	Magnetização reversível
m_d	$M_d(H)/M_R$
M_r	$M_r(H)/M_R$
N_d	Fator desmagnetizante
T_c	Temperatura de Curie
χ_{tot}	Susceptibilidade total
χ_{irr}	Susceptibilidade irreversível
χ_{rev}	Susceptibilidade reversível
η	Parâmetro eta
μ_0	Permeabilidade magnética do ar
ρ_b, ρ_r	Distribuição de campos de inversão

ABSTRACT

Permanent magnets composed of magnetic powders bonded with a polymer represent the fastest growing sector of the magnetic materials market since they are ideal for the fabrication of small motors.

This work presents a magnetic and structural characterization of five commercial bonded magnets. Reversible and irreversible components of the total magnetization as well as magnetic interactions in the five commercial magnets are also studied. The magnets are composed by ferrite and MQP-Q nanocrystalline powders and mixtures of these two powders with 80%, 60% and 40% ferrite.

Magnetic interactions were analyzed by Henkel plots, δM plots and switching field distributions. In bonded magnets, since the magnetic particles are separated from each other by a binder, it is expected that interactions are mainly dipolar in Nature. There is a progressive change in the data as the fraction of MQP-Q powder is increased. The sample with 100% ferrite shows strong magnetizing interactions at low fields. Data for hybrid magnets present increasing demagnetizing interactions as the fraction of MQP-Q increases and for the 100% MQP-Q sample, the data indicate demagnetizing effects.

Reversible and Irreversible magnetization components were obtained by applying two methods commonly used in magnetic materials characterization, the DCD – IRM method and the reversible susceptibility method. For the 100% ferrite magnet, in which the reversible component is small, the methods lead to similar results. The results for both methods diverge as the reversible component increases, which in this case occurs with the increase of the MQP-Q powder fraction. The divergence is attributed to the idealized conditions of non-interacting particles assumed by the DCD – IRM method.

Magnetic interactions and total magnetization components were also studied in a melt-spun nanocrystalline $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ sample. This composition is similar to that of the MQP-Q powder and the magnetic behavior of both the bonded magnet and the nanocrystalline precursor could be compared.

Micromagnetic simulations allowed the evaluation of exchange, anisotropy and magnetostatic interactions on the magnetization reversal of nanocrystalline composite systems. The Monte Carlo method was applied to a linear array of 300

magnetic moments distributed in three grains, two magnetically hard with a soft grain between them.

LISTA DE FIGURAS

1	Curva de histerese de uma amostra de ferrite de bário aglomerada isotrópica	2
2	Medida da permeabilidade de recuo	3
3	Indução remanente e campo coercivo intrínseco para diferentes tipos de ímãs (Ormerod, Constantinides, 1997)	4
4	Ciclos menores de recuo em a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2$; b) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2 + 40\% \alpha\text{-Fe}$ (McCormick <i>et al.</i> , 1996)	7
1.1	Processos de fabricação de ímãs aglomerados a) calandragem, b) moldagem por injeção, c) extrusão, d) compressão (Ormerod, 1997)	13
1.2	a) Estrutura cristalina de ferrites tipo M ($\text{MeO.6Fe}_2\text{O}_3$) (Reynolds, 1984) b) Corte no plano (110) do bloco R da estrutura cristalina da ferrite (Smit, Wijn, 1959)	15
1.3	Polarização de saturação (J_s), constante de anisotropia K_1 , campo de anisotropia H_A , campo coercivo H_c^{max} em função da temperatura para ferrite de bário (Kools, 1986 em Buschow, 1997)	17
1.4	Primeiro e segundo quadrantes da curva de histerese de ferrites de bário a) isotrópica, b) anisotrópica (Smit, Wijn, 1959)	18
1.5	Micrografia de uma ferrite de bário com o eixo c paralelo ao plano da página (Smit, Wijn, 1959)	18
1.6	Campo coercivo e magnetização remanente de amostras de NdFeB nanocristalinas (Manaf <i>et al.</i> , 1991)	22
1.7	Curva de desmagnetização de uma amostra de $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ (Coehoorn <i>et al.</i> , 1988)	24
1.8	Curvas de desmagnetização para um sistema a) acoplado por troca e b) desacoplado (Kneller e Hawig, 1991)	24
1.9	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ (Davies, 1996)	26
1.10	Campo coercivo, magnetização remanente e produto energético máximo em função da porcentagem de Nd (Davies, 1996)	27
1.11	Curvas δM para ímãs aglomerados de a) NdFeB e b) Sm-Co. c) Parâmetro ($N^0 + \gamma$) em função da fração volumétrica (Tomka <i>et al.</i> , 1993)	29
1.12	Curvas δM das amostras MQ1, MQ2 e MQ3 (Folks <i>et al.</i> , 1993)	30
1.13	Propriedades magnéticas de ímãs híbridos de MQ1-B em função da fração volumétrica (vol%) do segundo componente a) H_c função de vol% de ferrite. b) H_c em função de vol% de ferro. c) B_r em função de vol% de ferro (Schneider, Knehans Schmidt, 1996)	32

1.14	Curva de desmagnetização de MQP-A (L1), MQP-A + ferrite (L3), MQP-A + ferro carbonila (L5) e MQP-A + Alnico (E4) (Rodrigues <i>et al.</i> , 1996)	33
1.15	a) Curvas de desmagnetização de amostras de MQP-A + ferrite e b) Susceptibilidade diferencial.....	33
1.16	Dependência do campo coercivo para ímãs híbridos de MQP-Q e ferrite (Ormerod, Constantinides, 1997)	34
1.17	Curva de desmagnetização de amostras $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}+\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (O'Sullivan <i>et al.</i> , 1997)	34
2.1	Forno de arco	37
2.2	Roda do "Melt-Spinner" e câmara de proteção.....	38
2.3	Sistema eletroímã - MAV.....	39
2.4	Sistema bobina supercondutora – MAV	40
2.5	Esquema do Analisador Termomagnético	41
2.6	Curva de histerese da amostra $\text{Pr}_5\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ e curva da susceptibilidade diferencial	43
2.7	Esquema do microscópio de força atômica nos dois modos de operação: contato e "tapping" (Manual DI, 1997, com adaptações	44
3.1	Determinação da perda em massa das amostras 100% ferrite e 100% MQP-Q ...	49
3.2	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de ferrite nas direções perpendicular (a) e paralela (b) à orientação	51
3.3	Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 80% de ferrite .	51
3.4	Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 80% de ferrite com maior aumento	52
3.5	Imagem de microscopia de varredura da amostra 100% MQP-Q	52
3.6	Imagem de MFA da amostra com 80% de ferrite mostrando a interface entre uma fita e os grãos de ferrite	53
3.7	Imagem de MFA sobre a superfície de uma lasca de fita MQP-Q da amostra com 80% ferrite. Áreas de varredura: a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. b) $500 \times 500 \text{ nm}^2$. c) $200 \times 200 \text{ nm}^2$	55
3.8	Difratogramas de raios X da amostra com 20% ferrite, 80% MQP-Q nas direções paralela e transversal à orientação	56
3.9	Difratogramas de raios X das amostras com 40% ferrite (60% MQP-Q) e 100% MQP-Q	57
3.10	Espectros Mössbauer das amostras de ferrite e MQP-Q	58

3.11	Curvas de desmagnetização das amostras 100% ferrite, 80% ferrite e 100% MQP-Q	61
3.12	Ciclos menores de recuo dos ímãs aglomerados	62
3.13	Área interna aos ciclos de recuo dos ímãs aglomerados	63
3.14	Ciclos de recuo das amostras (a) 100% ferrite e (b) 100% MQP-Q	64
3.15	Campo coercivo e magnetização remanente dos ímãs aglomerados em função da temperatura	65
3.16	Curva de desmagnetização da amostra 100% MQP-Q a 4,2 K. A figura menor mostra a susceptibilidade diferencial	66
3.17	Curvas de desmagnetização de amostras de $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	69
3.18	Curva de aquecimento da liga $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	70
3.19	Curvas de aquecimento e resfriamento da amostra parcialmente cristalizada no DSC	71
3.20	Esquema do forno de tratamento	71
3.21	Campo coercivo e M_r/M_s em função da temperatura de tratamento	72
3.22	Curvas de histerese para diferentes temperaturas de tratamento térmico	73
3.23	Imagens de MFA da amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ em diferentes recozimentos	74
3.24	Difratogramas de raios X da amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ antes e após o tratamento a $660^\circ\text{C}/40\text{ min}$	76
3.25	Análise térmica diferencial da amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ sob aquecimento e resfriamento	76
3.26	Susceptibilidade diferencial da amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ para diferentes temperaturas	78
3.27	Curvas de desmagnetização de uma amostra MQ2 a 300 K e 100 K	79
3.28	Curva de histerese da amostra $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	80
3.29	Curvas de histerese da amostra $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ em diferentes temperaturas	80
4.1	Remanência desmagnetizante e remanência isotérmica	83
4.2	Curvas da remanência desmagnetizante e da remanência isotérmica em função do campo. A curva $M_r(H)$ foi determinada após uma desmagnetização ac e a curva $M_{rd}(H)$ foi espelhada para campos positivos	83
4.3	Curvas $M_r(H)$ após a desmagnetização dc^* , dc e ac	85
4.4	Gráficos de Henkel da amostra nanocristalina e da amostra aglomerada de MQP-Q	86

4.5 Gráficos de Henkel de uma amostra de ferrite aglomerada anisotrópica e de uma ferrite sinterizada isotrópica	88
4.6 Gráfico de Henkel das amostras híbridas	89
4.7 Gráfico δM das amostras $\text{Nd}_5\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ e do ímã aglomerado de MQP-Q	90
4.8 Gráficos δM das amostras híbridas e da amostra 100% ferrite	91
4.9 Funções de distribuição de campos coercivos dos ímãs aglomerados	93
4.10 Funções de distribuição de campos coercivos da amostra $\text{Nd}_5\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	94
4.11 Imagens de MFA e MFM da amostra com 80% ferrite	95
5.1 Magnetização reversível e irreversível segundo a definição DCD – IRM	100
5.2 Magnetização reversível segundo a definição DCD – IRM da amostra aglomerada 100% ferrite e da amostra nanocristalina	101
5.3 Magnetização reversível em função do campo interno segundo a definição DCD – IRM das amostras híbridas e 100% MQP-Q	102
5.4 Parcelas da magnetização de um sistema de partículas não interagentes (Crew <i>et al.</i> , 1996)	103
5.5 Determinação da susceptibilidade reversível	105
5.6 Susceptibilidade reversível em função do campo interno	106
5.7 Susceptibilidade reversível da amostra 40% ferrite, corrigida pelo fator η em função do campo interno	109
5.8 Magnetização total, magnetização reversível e irreversível em função do campo das amostras 100% ferrite e nanocristalina	110
5.9 Magnetização total, magnetização reversível e irreversível em função do campo das amostras híbridas e 100% MQP-Q	111
5.10 Ciclo de histerese de uma entidade elementar do modelo de Preisach	112
5.11 Plano de Preisach em diferentes configurações: a) saturação negativa, b) sob um campo H_i , c) sob um campo $H_2 < H_i$, c) após uma sucessão de aumentos e reduções de campo definindo a linha $L(h_c)$	113
5.12 Magnetização total, magnetização reversível e irreversível em função do campo efetivo da amostra 40% ferrite	117
5.13 Magnetização total, magnetização reversível e irreversível determinadas pelo método DCD – IRM	119
5.14 Curvas da $4\pi\chi_{irr}$ dos ímãs aglomerados e nanocristalinos nas curvas de magnetização e desmagnetização segundo os dois métodos de análise: DCD – IRM e χ'_{rev}	122

5.15 Magnetização irreversível segundo as definições DCD – IRM e da susceptibilidade reversível	123
5.16 Gráficos de Henkel segundo os métodos DCD – IRM e χ'_{rev}	124
7.1 a) Sistema de 125 grãos. b) Curvas de desmagnetização determinadas por simulações por elementos finitos (Bachmann <i>et al.</i> , 1998)	132
7.2 Probabilidade de inversão da magnetização em função do número de PMC em comparação com a probabilidade esperada para a cinética de Arrhenius (Smimov-Rueda, 1997)	134
7.3 Representação de uma cadeia linear de momentos magnéticos	144
7.4 Representação dos planos atômicos e interatômicos	146
7.5 Energia total em função do número de passos de Monte Carlo	149
7.6 Campo de inversão da magnetização em função da razão entre a energia de troca e de anisotropia (a_d)	150
7.7 Curva de desmagnetização para $a_d = 0,1$	151
7.8 Curva de desmagnetização para $a_d = 10$	152
7.9 Dependência do campo de inversão da magnetização com o parâmetro de troca intergrãos g	153
7.10 Campo de inversão em função da razão entre o quadrado da magnetização e a anisotropia (m_d)	154
7.11 a) Curva de desmagnetização com $m_d = 0,1$. b) Componentes x, y e z dos momentos magnéticos da cadeia em $h = -0,28$ e $h = -0,29$	155
7.12 Curva de desmagnetização com $m_d = 0,3$. A curva interna mostra os componentes x, y e z dos momentos magnéticos da cadeia em $h = -0,32$	156
7.13 Campo coercivo em função do parâmetro a_d para um sistema na configuração I e eixos fáceis com ângulo polar de 40°	157
7.14 Curva de desmagnetização para um sistema de 10 tríades	158

LISTA DE TABELAS

1.1 Distribuição dos momentos magnéticos em ferrite (Smit, Wijn, 1959)	16
1.2 Propriedades de ímãs aglomerados de ferrite (Thomas Shirk, 1996)	19
1.3 Propriedades magnéticas dos ímãs magnequench (McCurrie, 1994)	21
3.1 Características de catálogo dos ímãs aglomerados	48
3.2 Campos hiperfinos das amostras de ferrite e MQP-Q	59
3.3 Características magnéticas dos ímãs aglomerados	61
3.4 Elementos utilizados para a preparação das ligas	67
4.1 Propriedades das distribuições de campo de inversão das amostras aglomeradas	94
5.1 Propriedades magnéticas dos ímãs aglomerados e da amostra nanocristalina	116

INTRODUÇÃO

Ímãs são corpos de materiais magnetizáveis utilizados para gerar um forte campo magnético em sua vizinhança. Essa característica faz com que sejam empregados em diversas aplicações na vida moderna, tais como motores para a indústria eletroeletrônica e automobilística, como elementos de fixação e em acoplamentos magnéticos na indústria mecânica. O mercado de ímãs permanentes movimenta atualmente cerca de US\$ 5 bilhões por ano e está em plena expansão, sendo estimado um crescimento de 12% por ano até o final desta década de 90. Tal crescimento é atribuído aos "novos materiais" desenvolvidos a partir da década de 80 (ímãs de terras-raras) e aos novos mercados, que foram gerados pelos próprios "novos materiais" (Hart, 1996). Tratando-se de materiais tão ligados às facilidades da vida moderna, a pesquisa na área de ímãs está intimamente ligada ao seu desenvolvimento tecnológico. Procura-se desenvolver ímãs com as melhores propriedades magnéticas para as suas aplicações, investigando ao mesmo tempo os fenômenos que regem os mecanismos físicos de magnetização.

Um material magnético é geralmente caracterizado por seu ciclo de histerese (figura 1). São possíveis duas formas de representação da resposta do material ao estímulo de um campo magnético H , através da magnetização M ou através da indução magnética B . Em unidades CGS, a relação entre essas grandezas é dada pela expressão:

$$B = H + 4\pi M \quad (1)$$

As aplicações tecnológicas dos ímãs permanentes exigem o controle de três importantes propriedades relacionadas à curva de histerese: a magnetização remanente, o campo coercivo e o produto energético máximo.

A magnetização remanente (M_R) corresponde à magnetização a campo zero, determinada após prévia saturação magnética do ímã. O valor de M_R depende das propriedades intrínsecas do material, como a magnetização de saturação (M_s) e a anisotropia.

O produto energético máximo ($BH_{\max}$) está relacionado com a energia armazenada em um ímã e corresponde ao máximo valor do produto $B \times H$ determinado no segundo quadrante da curva de histerese. Esta propriedade

contribui para o dimensionamento dos ímãs em suas aplicações: quanto maior o produto energético do material maior a energia armazenada por unidade de volume, e, portanto, menor quantidade de material precisa ser utilizada. Teoricamente o limite máximo do $BH_{\max}$ seria encontrado em um ímã com uma curva de histerese ($M \times H$) quadrada. Nesta condição, o produto energético máximo é dado por $BH_{\max} = (4\pi M_R)^2/4$.

Figura 1. Curva de histerese de uma amostra de ferrite de bário aglomerada isotrópica

O valor da remanência obtido em curvas de histerese não pode ser utilizado diretamente no dimensionamento de dispositivos magnéticos. A geometria e, em alguns casos, a interação com outras fontes de campos magnéticos do dispositivo favorecem a desmagnetização do ímã. Estes fatores podem deslocar o ponto de operação do ímã para pontos do segundo quadrante da curva de histerese. Procura-se, portanto, desenvolver materiais com grande resistência à desmagnetização, que requeiram um alto campo magnético para desmagnetizá-lo. Duas grandezas caracterizam esse campo: o campo coercivo para o qual a indução magnética é nula (BH_c) e aquele, para o qual a magnetização se anula (MH_c). O campo coercivo da magnetização (MH_c), também denominado campo coercivo intrínseco (H_c), é sempre maior que BH_c , e é fortemente dependente da microestrutura do material, sendo possíveis valores da ordem de 1 Oe (materiais amorfos) até valores da ordem de 15 a 20 kOe para uma mesma liga (NdFeB) com microestruturas diferentes.

Nos projetos de dispositivos, sobretudo em condições onde o ímã é submetido a campos magnéticos desmagnetizantes oscilantes, é necessário o conhecimento da permeabilidade de recuo (figura 2). Esta propriedade expressa o grau de reversibilidade da curva de histerese no segundo quadrante. A medida é realizada conforme a figura 2: a amostra é inicialmente saturada (ponto A), levada a campo zero (ponto C) e submetida então a um campo desmagnetizante H_d . A partir desse ponto, traça-se um ciclo de recuo ("recoil curve"), onde o campo é levado a zero e novamente ao valor H_d . A permeabilidade de recuo é a inclinação média deste ciclo menor. Nos ímãs, deseja-se que a permeabilidade de recuo seja a maior possível.

Figura 2. Medida da permeabilidade de recuo

Outra característica importante de um ímã é a sua estabilidade térmica. O aumento da temperatura pode originar tanto danos temporários como permanentes. Os danos temporários correspondem à redução da magnetização espontânea do ímã e estão associados aos efeitos da temperatura de Curie (T_c), temperatura de transição ferro - paramagnética. Os danos permanentes são causados pela modificação da microestrutura, devido à exposição do material a temperaturas muito elevadas.

Atualmente, os ímãs mais utilizados são as ferrites hexagonais e os ímãs à base de terras-raras. São ímãs, cuja principal fonte de suas propriedades magnéticas está na anisotropia magnetocristalina, através da interação spin-órbita. A figura 3 apresenta exemplos das propriedades de materiais utilizados como ímãs, bem como suas propriedades magnéticas.

Figura 3. Indução remanente e campo coercivo intrínseco para diferentes tipos de ímãs (Ormerod, Constantinides, 1997)

Os ímãs de ferrite foram desenvolvidos durante a década de 50, como resultado da teoria de Stoner – Wohlfarth da inversão da magnetização por rotação coerente. À época, procurava-se desenvolver um material altamente anisotrópico, formado por um agregado de partículas monodomínio e, assim, conseguir um material com alto campo coercivo. No entanto, os materiais desenvolvidos apresentaram campos coercivos muito menores que os previstos pelo modelo devido a outros mecanismos de inversão da magnetização (Jiles, 1991). As ferrites mais utilizadas atualmente são à base de bário ou estrôncio com fórmulas $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Possuem estrutura cristalina hexagonal com o eixo de fácil magnetização paralelo ao eixo cristalográfico c . Sua anisotropia provém principalmente dos íons Fe^{3+} , localizados em sítios com 5 vizinhos de oxigênio. O tamanho de grão é de cerca de $1 \mu\text{m}$ e a inversão da magnetização se dá por nucleação seguida de movimento de paredes de domínios. O campo coercivo (BH_c) é da ordem de 2,5 kOe, superior aos valores encontrados em materiais existentes à época de seu desenvolvimento. A indução remanente e o produto energético são baixos (2 a 4 kG e 1 a 3,5 MGOe, respectivamente) se comparados aos níveis atuais. No entanto, possuem uma alta estabilidade térmica ($T_c = 450^\circ\text{C}$) e consistem em um produto de baixo custo, cujas propriedades magnéticas ainda satisfazem muitas das exigências do mercado.

Um grande avanço foi atingido com o advento dos ímãs à base de terras-raras, motivo que os torna centro de grande parte dos estudos atuais na área de ímãs permanentes. Os ímãs de SmCo, desenvolvidos durante a década de 70, mostraram valores de MH_c surpreendentemente altos, maiores que 30 kOe, com BH_{max} entre 20 e 25 MGOe, 10 vezes maiores que das ferrites. A indução remanente também foi aumentada, possuindo valores da ordem de 9 kG. Apesar das excelentes propriedades magnéticas, o sistema SmCo possui a desvantagem de um alto custo; tanto samário como cobalto são elementos raros na natureza, encontrados em apenas alguns países (Zaire, China). A fim de contornar o problema, novos esforços foram empregados para desenvolver um sistema com matérias-primas mais acessíveis, utilizando ferro ao invés de cobalto. Os ímãs de NdFeB foram descobertos durante a década de 80 e mostraram-se ainda melhores que os ímãs do sistema SmCo (figura 3). As propriedades magnéticas são atribuídas à fase principal $Nd_2Fe_{14}B$, tetragonal, com alta anisotropia, em consequência do campo cristalino do Nd^{3+} . A presença do ferro contribui com maior momento, sendo que a indução remanente chega a atingir 15 kG. O campo coercivo (H_c) pode ser da ordem de 15 kOe, com um produto energético de 38 a 55 MGOe. A principal desvantagem do sistema NdFeB é sua baixa temperatura de Curie ($T_c = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que causa uma rápida deterioração de suas propriedades com o aumento da temperatura.

Existem duas técnicas importantes para a fabricação de ímãs à base de NdFeB: por metalurgia do pó e por "melt-spinning". A produção por metalurgia do pó envolve etapas de moagem do material fundido até o tamanho de $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, compactação do pó e subseqüentes tratamentos térmicos de sinterização (1100°C durante 1h). Um tratamento térmico pós-sinterização a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ é necessário para que o material atinja a máxima coercividade. A variação das taxas de resfriamento do processo de "melt spinning" e recozimentos posteriores de ligas de terras-raras são utilizados para controlar o tamanho de grão e conseqüentemente o campo coercivo. Ligas produzidas sob condições otimizadas são caracterizadas por uma estrutura microcristalina com grãos da ordem de 60 nm sem orientação preferencial. O material consiste, portanto, em uma coleção de grãos com dimensões de monodomínios e cada grão com alta anisotropia uniaxial da fase $Nd_2Fe_{14}B$. Esta microestrutura é responsável pelo alto valor de campo coercivo e,

onde espera-se também uma magnetização remanente no valor de 50% da magnetização de saturação $M_R/M_s = 0,5$ (Chikazumi, 1986).

No final da década de 80, observou-se que algumas ligas de NdFeB, produzidas por "melt-spinning", apresentavam alto valor de remanência, superior a $0,5M_s$, proposto pelo modelo de Stoner Wohlfarth (McCallum *et al.*, 1987). Segundo Clemente *et al.* (1988), o alto valor da remanência está vinculado à microestrutura dessas ligas que são compostas de grãos da ordem de 20 nm e sem fases intergranulares. Essas condições levam a uma forte interação de troca entre cristais adjacentes, provocando o alinhamento dos momentos magnéticos. No entanto, altos valores de remanência passaram a ser observados também em materiais com mais de uma fase presente na microestrutura (Coehoorn *et al.*, 1988, Liu *et al.*, 1994a, Smith *et al.*, 1994). São materiais compostos de uma fase magneticamente dura e outra, de alta permeabilidade, ambos com tamanhos de grão da ordem de nanômetros. Embora constituídos por fases de propriedades magnéticas bastante distintas, esses ímãs possuem uma curva de histerese muito semelhante a de um material com somente uma fase, sem degraus.

Existem diversos sistemas compostos que se centram principalmente em três composições: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ e $\text{SmFeCo} + \alpha\text{-Fe}$, onde foram observados valores da razão M_R/M_s , em torno de 0,7 a 0,8. Esses materiais são denominados "exchange spring magnets" (em analogia a molas mecânicas) devido à sua alta permeabilidade de recuo, provocada pela interação de troca entre as fases nanométricas (Kneller, Hawig, 1991). Após aplicar um campo desmagnetizante, se este campo for retirado, a magnetização retorna a um nível próximo à M_R . A figura 4 traz um exemplo de um "exchange spring magnet" de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2 + \alpha\text{-Fe}$, contrastando seu comportamento com um ímã de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2$.

A presença da fase de alta permeabilidade magnética reduz o valor do campo coercivo dos ímãs nanocristalinos (~ 4 a 6 kOe). No entanto, seu alto valor de remanência permite que ainda sejam obtidos valores de $BH_{\text{máx}}$ próximos aos ímãs de terras-raras convencionais (~ 10 MGOe). Possuem ainda outras vantagens comerciais como baixo teor de terras-raras e necessitam de menores campos para a sua magnetização.

Figura 4. Ciclos menores de recuo em a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2$; b) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2 + 40\% \alpha\text{-Fe}$ (McCormick et al., 1996)

Paralelamente ao desenvolvimento das ferrites, dos ímãs de terras-raras e dos ímãs nanocristalinos, passaram a ser produzidos e testados também os ímãs aglomerados. Correspondem ao grupo de maior crescimento comercial dentro da classe de ímãs permanentes (~ 25%/ano). São materiais compósitos formados por uma fase magnética dispersa em uma matriz polimérica. Uma vez que a fase magnética é diluída em uma matriz não magnética, suas propriedades são inferiores aos ímãs convencionais. Possuem vantagens mecânicas tanto na conformação como em resistência. A variação da proporção entre a quantidade de polímero e do pó magnético permite um melhor controle das propriedades magnéticas ou mecânicas em sua aplicação final.

Atualmente têm sido desenvolvidos também ímãs aglomerados híbridos, cuja parte magnética é formada por dois pós de diferentes materiais. Geralmente são adicionadas às ferrites, pós de ímãs de terras-raras ou ímãs nanocristalinos, procurando agregar ao novo produto as melhores propriedades de cada fase magnética. Assim, a mistura de pequenas quantidades de pós de NdFeB, adicionados às ferrites aumenta o valor da magnetização e do campo coercivo; uma mistura dos ímãs nanocristalinos em ferrites, fornecem materiais com campo coercivo praticamente constante a temperaturas de até 180 °C.

Este trabalho tem por objetivo principal o estudo de ímãs aglomerados. Embora conhecidos e utilizados há muito tempo, existem poucos estudos que

procuram compreender a física básica desta classe de ímãs. Técnicas geralmente aplicadas a ímãs de elevada densidade magnética (ímãs maciços), como as interações magnéticas, a viscosidade e a avaliação das parcelas reversíveis e irreversíveis da magnetização, foram utilizadas para a caracterização destes materiais.

Os ímãs aglomerados investigados neste trabalho foram fornecidos pela empresa Arnold Engineering Co. e consistiam em ímãs de ferrite de bário e de um pó de liga nanocristalina, produzida por "melt spinning", denominada MQP-Q. Esta liga possui cerca de 8% de neodímio, representando a classe de ímãs nanocristalinos, cujas fases principais são: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\alpha\text{-Fe}$. Ímãs híbridos, formados pela mistura de diferentes proporções destes pós, também foram estudados.

Em função do nosso interesse nos ímãs nanocristalinos nos dedicamos também à fabricação e caracterização de ligas de composição semelhante à liga MQP-Q, o que nos permitiu avaliar as variações nas propriedades magnéticas em função da presença ou não da matriz aglomerante. Foram estudados ímãs baseados em neodímio e praseodímio de composição $(\text{Nd,Pr})_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$.

Grande parte deste trabalho foi realizada no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LMM - IFUSP). O LMM possui larga experiência no estudo de novos materiais magnéticos como ligas amorfas de alta permeabilidade, ímãs de terras-raras e filmes finos magnéticos. Desde a implantação do laboratório foram desenvolvidas duas unidades de solidificação rápida ("melt-spinner"). A segunda unidade, em operação desde 1985, possui uma câmara de atmosfera inerte, que permite a fabricação de ligas de terras-raras. Foram implantadas várias técnicas de caracterização no LMM como magnetometria de amostra vibrante até 90 kOe, análise térmica diferencial, observação de domínios magnéticos. O LMM-IFUSP possui um forte caráter experimental, que se reflete em convênios firmados com empresas e instituições de pesquisa para a transferência de tecnologia tanto na área de ímãs permanentes, como na área de ligas amorfas de alta permeabilidade e instrumentação magnética.

Neste trabalho, procuramos introduzir a técnica de simulações por computador, uma vez que esta técnica tem se mostrado uma ferramenta poderosa para a compreensão dos fenômenos de diversos ramos da física.

Procuramos compreender melhor os fenômenos de magnetização nos ímãs nanocristalinos.

O programa de doutorado "sandwich" da CAPES permitiu que a etapa das simulações fosse desenvolvida no "Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid" durante o ano de 1996, sob coordenação do Dr. Jesús M. González, com larga experiência em simulações micromagnéticas. A possibilidade deste intercâmbio resultou em 8 publicações (em anexo). Foi utilizado o método de Monte Carlo, aplicado sobre uma descrição micromagnética de um sistema unidimensional, constituído de uma cadeia linear de momentos magnéticos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$. A escolha deste sistema deve-se ao fato de que tanto a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ como $\alpha\text{-Fe}$ já foram intensamente estudadas, e suas propriedades intrínsecas estão bem estabelecidas.

Existe uma forte cooperação na pesquisa de materiais magnéticos entre o LMM-IFUSP e o Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (LMPMM-IPT). Esta cooperação tem resultado em muitos trabalhos científicos e convênios de transferência tecnológica, como por exemplo, a produção de ímãs de terras-raras firmada entre IFUSP, IPT, FINEP e Eriez Ltda. em 1992. Recentemente foi aprovado um projeto PADCT envolvendo o IPT, IFUSP e a empresa IMAG para o desenvolvimento de ímãs híbridos de ferrite e NdFeB . Outra importante área de pesquisa em materiais magnéticos no LMPMM-IPT é o desenvolvimento e estudo de aços elétricos. Iniciada em 1992, esta área de atuação tem resultado em projetos com empresas siderúrgicas e consumidoras de aços elétricos como a CSN, Arno e Embraco.

A experiência adquirida como bolsista do LMM-IFUSP e a forte cooperação entre os laboratórios contribuíram de forma decisiva para a minha contratação no LMPMM-IPT como assistente de pesquisa em 1997. Atualmente, fazem parte de minhas atribuições coordenar o laboratório de medidas magnéticas, que presta serviços ao setor privado, e colaborar nos projetos de pesquisa de aços elétricos, ímãs aglomerados e ímãs de ferrite, que já resultaram em 13 publicações.

Esta tese possui 7 capítulos. A revisão bibliográfica do capítulo um trata basicamente dos materiais estudados neste trabalho, apresentando também uma revisão sobre ferrites e sobre os ímãs de terras-raras produzidos por solidificação rápida. As técnicas de produção e caracterização das amostras estão no capítulo

dois. Os resultados experimentais são apresentados em três capítulos, envolvendo uma etapa da produção e caracterização básica dos materiais e o estudo mais específico dos temas: as interações magnéticas, a magnetização reversível e irreversível. Uma breve revisão sobre cada tema é exposta, anteriormente à apresentação dos resultados. O capítulo 6 apresenta as conclusões gerais da parte experimental deste trabalho. Os resultados das simulações são apresentados no capítulo 7, dividido em 6 seções. Uma introdução apresenta uma revisão bibliográfica dos modelos propostos para os ímãs nanocristalinos desde a sua descoberta. O formalismo micromagnético é descrito na segunda seção. Embora o Método de Monte Carlo seja uma técnica já bastante utilizada em diversos ramos da Física, apresentamos sua descrição na seção 3. A seção 4 traz uma descrição do sistema utilizado para as simulações, seguida dos resultados e conclusões. Ao final, propomos algumas idéias para trabalhos futuros tanto na parte experimental como na parte das simulações.

Cabe aqui um pequeno comentário sobre as unidades utilizadas neste trabalho. Tradicionalmente, os materiais magnéticos duros e de gravação magnética são caracterizados em unidades CGS, enquanto que os materiais magnéticos de alta permeabilidade, no Sistema Internacional (SI). Os próprios equipamentos usados para a caracterização de cada grupo de materiais utilizam sistemas de unidades diferentes. Um equipamento básico para a caracterização de materiais magneticamente duros é um eletroímã, cuja calibração é realizada por "gaussímetros". Por outro lado, na caracterização de materiais de alta permeabilidade, cujos campos magnéticos são fornecidos por solenóides, a utilização da unidade de $[A/m]$ é imediata. A tendência atual prega a conversão para o SI em todas as caracterizações. Esta tese se desenvolveu nos limites entre tradição e convenção. Os dados experimentais foram expressos todos no sistema CGS, pois, certamente, um campo coercivo da ordem de 15 kOe é um valor cuja grandeza é melhor compreendida do que 1,2 MA/m. Por outro lado, os termos da energia interna, utilizados nas simulações por computador, um tema que dispensa instrumentação comercial, foram expressos no SI. Durante a elaboração da tese, pensamos em adotar somente o SI. No entanto, optamos em manter cada parte com suas unidades características, uma vez que as medidas experimentais foram efetivamente realizadas no sistema CGS e as simulações no sistema SI.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ÍMÃS AGLOMERADOS

Os ímãs aglomerados correspondem ao segmento de maior crescimento comercial dentro da área de ímãs permanentes. São materiais de fácil processamento, possibilitando a conformação de peças industriais complexas em poucas etapas, já em seu formato final. Encobrem um vasto intervalo de propriedades físicas e magnéticas, dependendo do pó magnético, da porcentagem deste pó e também do processo de fabricação empregado (Croat, 1997).

A figura 3 da introdução deste trabalho traz a faixa de propriedades magnéticas possíveis aos ímãs aglomerados de diferentes pós magnéticos, onde também estão indicadas as propriedades dos ímãs maciços correspondentes. Uma vez que nos ímãs aglomerados o pó magnético está disperso em uma matriz plástica, suas propriedades são inferiores aos produtos maciços.

Os materiais magnéticos geralmente utilizados são as ferrites, pós de ímãs baseados na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e ímãs de Sm-Co. Ímãs nanocristalinos com alto valor de remanência, produzidos tanto por solidificação rápida como mecano-síntese, também têm sido usados (Coey, O'Donnell, 1997; Keem, 1996). Embora sejam fabricados ímãs aglomerados de cada uma dessas famílias, grande parte deste mercado está centrada nos ímãs de ferrite (74%) e neodímio (22%).

Espera-se que os pós para a produção dos ímãs aglomerados possuam alta estabilidade térmica, de forma que suas propriedades não se deterioreem durante o processo de fabricação e durante sua operação. O limite de temperatura é muitas vezes determinado também pelo aglomerante, estando normalmente entre 110 e 150 °C. Como aglomerante são utilizados borracha, epóxi, náilon e outros tipos de plásticos, dependendo da aplicação final.

A fração volumétrica entre o pó e o aglomerante é determinada pelo processo de fabricação, que pode ser por calandragem, extrusão, compressão e injeção (Stablein, 1982; Ormerod, Constantinides, 1997). No processo de calandragem (figura 1.1a), o material passa entre rolos, formando uma lâmina que pode chegar a dezenas de metros de comprimento e espessura entre 0,3 a 6 mm. Na moldagem por injeção (figura 1.1b), o composto de aglomerante e pó magnético é aquecido e injetado em um molde, onde é esfriado e endurecido. Os processos de calandragem e injeção utilizam uma fração volumétrica de pó magnético de no máximo 70%, o restante (30% em volume) é complementado pelo aglomerante. Esta quantidade de aglomerante é necessária para dar

resistência e flexibilidade ao material calandrado e, no caso do material injetado, permitir o fluxo pelos canais de moldagem. O processo de extrusão (figura 1.1c) consiste em extrair o material quente através de um orifício, enquanto seu perfil é controlado durante o resfriamento. Este processo utiliza uma fração volumétrica de pó magnético da ordem de 75%. Na moldagem por compressão (figura 1.1d), o pó é misturado ao aglomerante e compactado sob pressões de até 50 ton. por polegada quadrada (7750 MPa). O produto compactado é então curado a temperaturas entre 150 a 175 °C. A fração volumétrica é de cerca de 80%, resultando em um material com melhores propriedades magnéticas que os demais processos.

Figura 1.1. Processos de fabricação de ímãs aglomerados a) calandragem, b) moldagem por injeção, c) extrusão, d) compressão (Ormerod, 1997)

Tratando-se de produtos de grande interesse comercial, a maior parte dos estudos relatados em ímãs aglomerados estão voltados ao seu comportamento em função de tratamentos térmicos (testes de estabilidade térmica), das propriedades magnéticas em função da qualidade do pó magnético, do aglomerante, da fração volumétrica e de suas propriedades mecânicas (Rieger, *et al.*, 1998, Tattam *et al.*, 1996, Panchanathan *et al.*, 1991). Poucos estudos voltados à física básica destes materiais são encontrados na literatura. Chantrell, O'Grady e co-autores estudaram ímãs de Sm-Co e NdFeB aglomerados em uma matriz polimérica (Tomka *et al.*, 1993) e Folks *et al.* (1995) estudaram ímãs aglomerados de sistemas nanocristalinos.

1.1. ÍMÃS DE FERRITE

O grupo ferrite engloba óxidos de ferro que possuem fórmula geral $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, onde Me é um metal bivalente. É dividido em duas classes principais, segundo sua estrutura cristalina: cúbica (tipo "spinel", tipo "Perovskita" e tipo "garnet") e hexagonal (tipo magnetoplumbita) (Cullity, 1972).

As ferrites magneticamente duras de maior relevância possuem estrutura hexagonal com fórmula $\text{MeO} \cdot 6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, onde Me é normalmente bário ou estrôncio. A ferrite de bário foi desenvolvida em 1952, pela Philips Company, na Holanda, sob a denominação de Ferroxdure. Posteriormente, foram desenvolvidas as ferrites com estrôncio. Os compostos $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ possuem a mesma estrutura cristalina e propriedades magnéticas bastante semelhantes. Neste trabalho estudamos ímãs aglomerados de ferrite de bário e, portanto, procuraremos nos centrar nas propriedades deste composto, embora grande parte das propriedades descritas sejam comuns a ambos materiais.

As ferrites duras são geralmente obtidas através da calcinação de misturas de Fe_2O_3 , BaCO_3 ou SrCO_3 a 1250°C . O produto resultante é moído a até cerca de $1\text{ }\mu\text{m}$ em água. As etapas posteriores determinam a formação de uma ferrite isotrópica ou com alguma orientação preferencial. A ferrite isotrópica é obtida através da secagem em um forno, compactação e sinterização. A ferrite anisotrópica é obtida através de uma compactação úmida realizada sob campo magnético. Nesta condição, as partículas da "lama" possuem mobilidade suficiente para orientarem-se com o campo magnético. O produto é, então, seco e sinterizado a cerca de 1250°C , em ar (Buschow, 1997). As ferrites são termicamente estáveis, podendo ser aquecidas em ar a temperaturas muito superiores à sua temperatura de Curie (450°C). Suas características estruturais não se alteram até cerca de 1400°C , quando começam a ocorrer transformações de fase. Até essa temperatura, portanto, não ocorrem perdas irreversíveis de suas propriedades magnéticas, as quais podem ser readquiridas com o resfriamento do material (McCurrie, 1994).

1.1.1. ESTRUTURA CRISTALINA E MAGNÉTICA DAS FERRITES

(McCurrie, 1994; Smit, Wijn, 1959; Cullity, 1972)

As ferrites possuem simetria hexagonal em torno ao eixo c com parâmetros de rede nesta direção de 23,2 Å e no eixo a de 5,88 Å. A célula unitária (figura 1.2a) é formada por duas moléculas de $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, que perfazem um conjunto de 10 camadas de íons de oxigênio. A estrutura é melhor visualizada se considerada como composta por 4 blocos, dois cúbicos (S e S*) e dois hexagonais (R e R*). Estes blocos se empilham na direção do eixo c , na ordem RSR^*S^* , onde R* e S* correspondem aos blocos R e S rodados de 180° em relação ao eixo c . O íon metálico de Ba está localizado na camada central de cada bloco R. Os íons de ferro ocupam sítios intersticiais tetraédricos, octaédricos e em bipirâmide trigonal (com número de coordenação 5). No bloco R, os íons de ferro estão localizados em sítios com forma de bipirâmide trigonal e 5 íons em sítios octaédricos. O bloco S possui 2 íons em sítios tetraédricos e 4 em octaédricos.

Figura 1.2. a) Estrutura cristalina de ferrites tipo M ($\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) (Reynolds, 1984) b) Corte no plano (110) do bloco R da estrutura cristalina da ferrite (Smit, Wijn, 1959)

As ferrites apresentam acoplamentos magnéticos entre suas sub-redes bastante complexos que resultam em um ordenamento ferrimagnético. Existem 5 sub-redes magnéticas distintas, das quais 3 se acoplam ferromagneticamente e 2 antiferromagneticamente. O ferrimagnetismo advém dos 24 íons Fe^{3+} , cada um com momento magnético de $5\mu_B$. Os íons de ferro, localizados em uma mesma posição cristalográfica, possuem momentos alinhados ferromagneticamente, mas o acoplamento entre os momentos pertencentes a posições cristalográficas diferentes podem ser ferromagnéticos para alguns sítios e antiferromagnéticos para outros.

O tipo de acoplamento é determinado pela interação de supertroca mediada por átomos de oxigênio. Existe uma forte preferência de um acoplamento antiferromagnético, quando o ângulo Fe-O-Fe aproxima-se de 180° e a distância Fe-O-Fe é pequena (Buschow, 1997). A figura 1.2b traz um corte do bloco R da estrutura cristalina da ferrite de bário no plano (110), onde estão apontadas algumas das orientações dos íons de ferro. Tomando o íon 1 com momento para cima ($\uparrow$) como referência, os íons 2 e 3 estariam voltados para baixo ($\downarrow$), pois o ângulo entre Fe-O-Fe, neste caso, é de cerca de 140° . Já a interação de supertroca entre os íons 2-oxigênio-3 é fraca, pois o ângulo formado entre os íons é desfavorável ($\sim 80^\circ$) para essa interação (Smit, Wijn, 1959). A tabela 1.1 traz resumidamente a estrutura magnética das ferrites de bário e estrôncio, de onde se obtém que o momento magnético por célula unitária é de $40\mu_B$ (expressão 1.1), um valor muito inferior a $60\mu_B$ esperado para um alinhamento puramente ferromagnético.

Tabela 1.1 Distribuição dos momentos magnéticos em ferrite (Smit, Wijn, 1959)

Bloco	sítios tetraédricos	Sítios Octaédricos	Bipirâmide trigonal	
R*	-	3 $\uparrow$	2 $\downarrow$	1 $\uparrow$
S	2 $\downarrow$	4 $\uparrow$	-	-
R	-	3 $\uparrow$	2 $\downarrow$	1 $\uparrow$
S*	2 $\downarrow$	4 $\uparrow$	-	-

$$\mu = (16 - 8) \times 5\mu_B = 40\mu_B \quad (1.1)$$

1.1.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITES

Uma das propriedades mais importantes das ferrites é a sua alta anisotropia magnetocristalina uniaxial. A direção de fácil magnetização é paralela ao eixo c da estrutura hexagonal, de forma que um monocristal pode ser facilmente saturado ao longo deste eixo. A energia de anisotropia pode ser representada por somente K_1 ($K_1 = 3,3 \cdot 10^6$ ergs/cm³), uma vez que as constantes de ordem superior (K_2, K_3) são desprezíveis. A magnetização de saturação das ferrites a 20°C é de $4\pi M_s = 4,775$ kG, valor que decresce de forma aproximadamente linear em um grande intervalo de temperaturas (figura 1.3). A constante de anisotropia K_1 diminui com o aumento da temperatura, no entanto, de forma menos acentuada que a magnetização de saturação. Esta característica resulta em um campo de anisotropia ($H_A = 2K_1/4\pi M_s$) inicialmente crescente com o aumento temperatura (entre 0 e 500 K) para somente então decrescer, diferindo de outros materiais. Este comportamento reflete-se no campo coercivo, que somente a partir de 500 K, decresce com o aumento da temperatura.

Figura 1.3. Polarização de saturação (J_s), constante de anisotropia K_1 , campo de anisotropia H_A , campo coercivo H_c^{max} em função da temperatura para ferrite de bário (Kools, 1986 em Buschow, 1997)

Na figura 1.4 estão o primeiro e segundo quadrantes da curva de histerese de BaO.6(Fe₂O₃) isotrópica e anisotrópica. Possuem baixo campo coercivo, se comparados aos níveis atuais. Se comparados com amostras de Alnico 5 ($B_r \sim 12$ kG, $BH_c \sim 500$ Oe), a ferrite apresenta baixa remanência ($B_r \sim 4$ kG), mas com campo coercivo muito superior (2,5 a 3 kOe).

Figura 1.4. Primeiro e segundo quadrantes da curva de histerese de ferrites de bário a) isotrópica, b) anisotrópica (Smit, Wijn, 1959)

A ferrite de bário tem a tendência de cristalizar na forma de placas achatadas, com o plano basal da célula unitária paralelo à superfície das placas (figura 1.5). Portanto, durante uma compressão, mesmo sem a influência de campos externos, existe alguma orientação das partículas devido à tendência de empacotarem-se com suas superfícies planas paralelas entre si e perpendiculares à direção de compressão.

Figura 1.5. Micrografia de uma ferrite de bário com o eixo c no plano da página (Smit, Wijn, 1959)

1.1.3. ÍMÃS AGLOMERADOS DE FERRITE

Os pós utilizados para a fabricação de ímãs aglomerados de ferrite resultam dos materiais compactados e sinterizados, que são posteriormente moídos. Muitas vezes, são também utilizados os refugos dos produtos sinterizados.

A produção de ímãs aglomerados isotrópicos utiliza os pós de partículas policristalinas resultantes da moagem de ferrites isotrópicas. Ímãs aglomerados anisotrópicos podem ser produzidos através de materiais compactados com uma direção preferencial ou com partículas monocristalinas. O processo de orientação pode ser mecânico ou magnético. A orientação mecânica é utilizada em ímãs produzidos por extrusão ou calandragem, enquanto que a orientação magnética é característica de ímãs produzidos por compressão ou injeção (Stäbelin, 1982).

Valores das propriedades magnéticas das ferrites aglomeradas utilizadas atualmente estão na tabela 1.2. A fração volumétrica (inerente ao processo de fabricação) influencia significativamente as propriedades magnéticas (Thomas Shirk, 1996).

Tabela 1.2. Propriedades de ímãs aglomerados de ferrite (Thomas Shirk, 1996)

	Fração vol.	B_r (kG)	BH_c (kOe)	MH_c (kOe)	BH_{max} (MGoe)
Calandragem	65%	2,96	2,37	3,08	1,64
Extrusão	65%	2,52	2,27	4,35	1,54
Injeção	70%	3,1	2,27	2,50	2,40

1.2. ÍMÃS DE NdFeB PRODUZIDOS POR "MELT-SPINNING"

O processo de "melt-spinning" consiste no aquecimento de uma liga até atingir o estado líquido, seguido de sua ejeção sobre uma roda de cobre à temperatura ambiente, que gira a grandes rotações. A elevada condutividade do cobre associada à velocidade tangencial permite a solidificação do material com taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K/s. Resulta deste processo um material em forma de fita com espessura da ordem de 30 μm . No caso de ligas de materiais de alta permeabilidade magnética, as fitas possuem vários metros de comprimento, enquanto que para ligas de NdFeB, o produto consiste em lascas ("flakes") de fitas com alguns milímetros.

A produção de ímãs através da técnica de "melt-spinning" requer um controle preciso da velocidade da roda e do fluxo do material fundente sobre a roda. Estes parâmetros definem a espessura da fita e, conseqüentemente, a taxa de resfriamento, determinante da microestrutura do material. Uma estrutura de grãos refinada pode ser obtida diretamente durante o processo de "melt-spinning". No entanto, a taxa de resfriamento para obter a melhor microestrutura para as propriedades magnéticas está definida em apenas um pequeno intervalo de velocidade da roda. Uma prática comum consiste, portanto, em produzir amostras a taxas de resfriamento mais altas e, posteriormente, recozê-las para otimizar a microestrutura e as propriedades magnéticas. As amostras que necessitam um recozimento apresentam propriedades inferiores àsquelas produzidas com a microestrutura adequada. Geralmente, observam-se valores menores de campo coercivo e da magnetização remanente (Croat, 1994).

1.2.1. ÍMÃS CONVENCIONAIS

Os materiais produzidos por "melt-spinning" necessitam de um processamento posterior para serem utilizados em suas aplicações. Existem três classes de ímãs resultantes de processamentos distintos. São os produtos "magnequench", desenvolvidos pela General Motors Corporation.

Para a produção de ímãs aglomerados isotrópicos (Magnequench I -MQ1), as lascas resultantes do processo de "melt-spinning" são moídas e reduzidas a pó para, então, serem misturadas ao aglomerante. Cerca de 90% dos ímãs

aglomerados de NdFeB são fabricados por compressão, sendo obtidos ímãs com produtos energéticos entre 10 e 11 MGOe. Outro processo utilizado é a moldagem por injeção, que fornece materiais com produto energético entre 5 e 6 MGOe (Croat, 1997). Uma limitação do MQ1 é a deterioração de suas propriedades com a temperatura, podendo atingir no máximo de 110 a 125 °C. Apesar deste problema, este material atualmente domina o mercado de ímãs aglomerados isotrópicos de NdFeB.

Os produtos MQ2 e MQ3 são ímãs maciços obtidos pela compressão do pó "melt-spun" de NdFeB. O MQ2 é um ímã isotrópico, produzido em duas etapas de compactação do pó: uma compactação a frio e outra, a 750 °C, sob pressão de 10^8 Pa. Após esse processo, a microestrutura do material é semelhante à do pó original, apresentando apenas grãos maiores. O produto energético atinge valores de 10 a 12 MGOe.

A produção de ímãs anisotrópicos (MQ3) envolve outra etapa de compactação a quente. Esta etapa é realizada em uma matriz com dimensões maiores, permitindo o fluxo do material até preencher a cavidade da matriz, enquanto sua altura é reduzida pela metade. A microestrutura é alterada significativamente. Formam-se grãos achatados com cerca de 300 nm de diâmetro e 60 nm de espessura. O produto energético depende do grau de deformação nesta última compactação, variando entre 15 e 50 MGOe. A tabela 1.3 traz as propriedades magnéticas normalmente encontradas nos ímãs MQ1, MQ2 e MQ3.

Tabela 1.3. Propriedades magnéticas dos ímãs magnequench (McCurie, 1994)

	B_r (kG)	H_c (kOe)	MH_c (kOe)
MQ1	6,1	5,3	15
MQ2	8,0	6,5	16
MQ3	11,7	10,6	13

A moagem do MQ3 provoca fraturas ao longo dos contornos das partículas achatadas, originando pós anisotrópicos. Estes pós podem ser utilizados para a fabricação de ímãs aglomerados, que alinhados sob campos magnéticos, podem atingir um produto energético de até 14 MGOe.

1.2.2. ÍMÃS NANOCRISTALINOS MONOFÁSICOS

Ímãs nanocristalinos com altos valores de remanência foram inicialmente observados por McCallum *et al.* (1987) em amostras baseadas na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, produzidas por "melt-spinning". Trabalhos posteriores mostraram que pequenas quantidades de Si ou Al foram adicionadas para a obtenção de uma microestrutura bastante refinada, com grãos menores que 20 nm (Clemente *et al.*, 1988). Para uma amostra baseada na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, caracterizada por uma microestrutura de partículas não interagentes isotrópicas, o modelo de Stoner Wohlfarth prevê uma remanência de $0,5M_s = 8 \text{ kG}$. Clemente *et al.* (1988) observaram valores de remanência de 9-10 kG (11% - 20% maiores que o valor esperado para a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), embora a microestrutura e as propriedades magnéticas se mostrassem isotrópicas. O produto energético máximo obtido estava em torno de 20 MGOe. Manaf *et al.* (1991) estudaram o efeito do tamanho de grão sobre a remanência e o campo coercivo em amostras similares às desenvolvidas por Clemente (figura 1.6).

Figura 1.6. Campo coercivo e magnetização remanente de amostras de NdFeB nanocristalinas (Manaf *et al.*, 1991)

Para tamanhos de grão maiores que 40 nm, a polarização remanente (J_r) é da ordem de 0,8 T, consistente com o modelo de Stoner Wohlfarth. No entanto, para tamanhos de grãos menores, J_r aumenta progressivamente, enquanto que o campo coercivo diminui. Este efeito é atribuído à interação de troca entre grãos vizinhos que sobrepuja os contornos de grão, tornando-se um efeito significativo

para tamanhos de grão menores que 40 nm. O mesmo trabalho de Manaf demonstra que ligas ternárias podem apresentar alto valor de remanência, sem a necessidade de adição de silício ou alumínio.

1.2.3. ÍMÃS NANOCRISTALINOS COMPOSTOS POR DUAS FASES MAGNÉTICAS

A. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$

Os primeiros ímãs nanocristalinos de alta remanência compostos por mais de uma fase magnética foram descobertos por Coehoorn *et al.* (1988). Uma amostra de composição $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ foi processada em um "melt-spinner" e tratada a 670°C durante 30 minutos. Foram observados um campo coercivo de 3 kOe, magnetização de saturação de 16 kG e magnetização remanente de 12 kG, fornecendo um valor de M_R/M_s de 0,75 (figura 1.7). Embora com baixo valor de campo coercivo, a alta remanência resulta em um produto energético máximo relativamente alto de 11,7 MGOe. A microestrutura, observada por microscopia eletrônica de transmissão, consistiu em grãos de Fe_3B com cerca de 30 nm envoltos por grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de 10 nm. Estudos da cristalização do material amorfo através de técnicas de calorimetria e raios X mostraram dois picos de cristalização. O primeiro correspondente à formação do Fe_3B tetragonal e o segundo, à cristalização do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Coehoorn *et al.*, 1989). O valor do campo coercivo está fortemente relacionado com o segundo pico de cristalização, sendo portanto atribuído à presença da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Eckert *et al.* (1990) confirmaram este fato, observando que o campo coercivo decresce linearmente com a temperatura até anular-se a $T = 585 \text{ K}$, temperatura de Curie da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A magnetização de saturação é determinada pelas duas fases principais Fe_3B e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ambos com 16 kG. Uma determinação minuciosa das fases presentes em amostras de praseodímio, de composição próxima à estudada por Coehoorn foi realizada por Murakami (1999), utilizando três técnicas: difração de raios X, difração de nêutrons e espectros Mössbauer. As análises dos espectros mostraram que a fase majoritária é $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, representando 60 – 62% em massa da liga. A fase Fe_3B contribui com 37 a 39% e $\alpha\text{-Fe}$ contribui com apenas 1%.

Figura 1.7. Curva de desmagnetização de uma amostra de $\text{Nd}_4\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}$ (Coeboorn *et al.*, 1988)

Kneller e Hawig (1991) propuseram um modelo para estes materiais, considerando que ambas as fases estavam fortemente acopladas pela interação de troca. A microestrutura para se obter a melhor combinação das propriedades de cada uma das fases (o campo coercivo do material duro e altos valores de M_R e M_s do material de alta permeabilidade) deve consistir em grãos da fase dura precipitados sobre uma matriz de fase mole, ambos com grãos da ordem de dezenas de nanômetros, com fração volumétrica da fase dura em torno de 10%. A curva de desmagnetização de um material com essas características seria suave e sem degraus (figura 1.8a), em contraste com um material onde o acoplamento de troca é fraco (figura 1.8b). Entre as previsões deste modelo estão o maior valor da razão M_R/M_s e a alta permeabilidade de recuo. A importância da interação de troca no comportamento magnético desses materiais levou à denominação "exchange spring magnet".

Figura 1.8. Curvas de desmagnetização para um sistema a) acoplado por troca e b) desacoplado (Kneller e Hawig, 1991)

Embora com um alto valor de remanência, o campo coercivo destas ligas é baixo em comparação com outros sistemas. Acredita-se que uma microestrutura de grãos mais refinada proveria campos coercivos maiores. Hirosawa *et al.* (1993) utilizaram aditivos como Co, Dy, Au, Ag e Cr e conseguiram grãos da ordem de 20 nm. Campos coercivos de 6 kOe e produtos energéticos de 13,8 MGOe foram obtidos. Estudos recentes têm utilizado a técnica de tratamentos térmicos rápidos ("flash annealing") para obter uma microestrutura com grãos menores. Nesta técnica, a amostra é aquecida através da passagem de corrente elétrica (efeito Joule) durante algumas dezenas de segundos. Altoé *et al.* (1995) compararam ligas de $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ recozidas em forno convencional e por efeito Joule. As fitas tratadas convencionalmente apresentaram coercividade de cerca de 2,6 kOe e $M_R/M_s = 0,74$. As amostras tratadas por efeito Joule apresentaram propriedades magnéticas melhores com campo coercivo em torno de 20% maior e $M_R/M_s = 0,83$, em um tratamento a 740°C durante 24 segundos. A observação por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que as amostras tratadas por efeito Joule apresentavam uma microestrutura mais refinada e homogênea (Altoé *et al.*, 1997). O aprimoramento das propriedades magnéticas de amostras tratadas por efeito Joule foi observado também em amostras de praseodímio (Murakami, 1998).

B. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$

Nanocristalinos compostos pelas fases 2:14:1 + $\alpha\text{-Fe}$ foram desenvolvidos principalmente pelo grupo de Davies (Manaf *et al.* 1992, Liu *et al.* 1994a,b, Davies, 1996). Procurava-se observar um aprimoramento da remanência em amostras com composições próximas à estequiométrica da fase 2:14:1 ($\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$), como uma extensão do fenômeno observado por McCallum e Clemente nas amostras com silício.

Foram estudadas composições que variaram de 8 a 20 % Nd, separados em três grupos: ligas com baixo teor de neodímio (8 – 10 % Nd), ligas de composição próximas à estequiométrica (11 – 13 % Nd) e ligas com alto teor de

neodímio (16 - 20 % Nd). A porcentagem atômica de boro foi mantida em torno de 6%.

As amostras foram produzidas por "melt-spinning", já microcristalinas. Suas propriedades, portanto, se mostraram bastante dependentes da velocidade da roda (V_r) do "melt spinner". Para se obter as melhores propriedades magnéticas, as velocidades variaram de 19 a 25 m/s, dependendo da composição da liga. Fitas produzidas com velocidades maiores que essas possuíam uma estrutura não homogênea, compostas por $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$, e uma fase amorfa.

A microestrutura de fitas com baixo teor de Nd, analisada por microscopia eletrônica de transmissão (figura 1.9), mostrou uma matriz da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (~ 30 nm) e partículas de $\alpha\text{-Fe}$ (~ 15 nm) nos contornos de grão. Análises de espectros Mössbauer mostraram que a fração volumétrica da fase $\alpha\text{-Fe}$ aumenta para teores de Nd menores que 11%, sendo atingido um máximo de 35% em volume para a liga com 8% Nd. Este excesso em ferro, associado à interação de troca entre a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e os grãos de $\alpha\text{-Fe}$, resulta em um alto valor de remanência, superior ao esperado para uma amostra nanoestruturada com composição estequiométrica, conforme se observa na figura 1.10. A amostra estequiométrica nanocristalina apresenta remanência de 9,8 kG, enquanto que a amostra com 8%Nd, chega a atingir 11 kG. A presença do $\alpha\text{-Fe}$ resulta em campos coercivos menores. No entanto, sua estrutura refinada não deteriora a curva de desmagnetização e os valores do produto energético máximo são altos (~ 20 MGOe), apesar do campo coercivo em torno de 5 kOe.

Figura 1.9. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ (Davies, 1996)

Figura 1.10. Campo coercivo, magnetização remanente e produto energético máximo em função da porcentagem de Nd (Davies, 1996)

As fitas com 11 - 13% Nd possuem uma microestrutura com uma única fase de $Nd_2Fe_{14}B$ e os valores de $M_R/M_S > 0.5$ ($\sim 9kG$) são associados à estrutura nanocristalina. Para as fitas com alto teor de Nd, ocorre um aumento do campo coercivo, em detrimento da remanência, relacionado à presença de uma fase paramagnética nos contornos de grão, rica em Nd. São atingidas as propriedades magnéticas tipicamente encontradas em amostras convencionais obtidas por "melt-spinning" (MQ1).

O conjunto de amostras 8 – 20 % Nd foi analisado também através da técnica de microscopia de ponta de varredura (Al-Khafaji *et al.*, 1998). Foi utilizado o modo de operação "Tapping-Lift Mode", que permite obter imagens de microscopia de força atômica simultaneamente a imagens de microscopia de força magnética. Assim, seria possível observar lado a lado a estrutura física de uma região de uma amostra e um mapeamento dos campos magnéticos emergentes da mesma região. Detectou-se que o tamanho dos nanocristais eram menores que o limite de resolução do contraste magnético da técnica devido à interação entre a ponta de prova e as amostras. No entanto, algumas diferenças puderam ser identificadas na estrutura física e magnética de cada grupo. As imagens das amostras com baixo teor de neodímio e de composição estequiométrica foram consistentes com a idéia de uma forte interação entre os nanocristais, apresentando um contraste magnético que se estendia por diversos grãos.

Sistemas $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ têm sido fabricados também por mecano-síntese (Neu *et al.*, 1996, O'Donnell *et al.*, 1997). As propriedades magnéticas dos materiais produzidos por esta técnica são semelhantes às obtidas para os materiais "melt-spun".

1.2.4. ESTUDOS EM ÍMÃS AGLOMERADOS DE NdFeB

Através da técnica de "melt-spinning", são obtidos materiais em forma de fita que necessitam de um processamento posterior para serem utilizados como ímãs permanentes. Assim, são fabricados os produtos MQ1, MQ2 e MQ3 mencionados anteriormente. Os ímãs nanocristalinos têm sido usados para a produção de pós a partir dos quais serão fabricados os ímãs aglomerados. Este é o caso do pó MQP-Q, produzido pela Magnequench International, cujo ímã aglomerado estudamos neste trabalho. Assim como nos ímãs convencionais, grande parte dos estudos da física básica nos ímãs nanocristalinos concentram-se nos precursores em forma de fita. Reunimos, nesta parte, alguns estudos realizados especificamente em ímãs aglomerados do sistema NdFeB.

Estudos do campo de flutuação (Néel, 1950) em ímãs aglomerados de NdFeB (MQP-B) e $\text{Sm}(\text{Co}_{0.672}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{8.35}$ (Tomka *et al.*, 1995) indicaram que o mecanismo de inversão da magnetização predominante nesses ímãs é o desancoramento de paredes de domínio. Amostras com diferentes granulometrias e diferentes frações volumétricas resultaram em comportamentos semelhantes do campo de flutuação em função do campo interno, indicando que o mecanismo de inversão independe dessas variáveis. Foram encontrados campos de flutuação da ordem de 30 – 40 Oe tanto para as amostras de NdFeB como de SmCo. As interações magnéticas foram estudadas em termos de curvas δM (Tomka *et al.* 1993). As figuras 1.11 a e b trazem os resultados respectivamente para ímãs de NdFeB e SmCo. Cada tipo de pó possui curvas δM com intensidades e formas particulares, refletindo as diferentes estruturas magnéticas das partículas dos pós. As interações entre as partículas dos ímãs aglomerados foram avaliadas através de uma expressão para o campo magnético interno considerando, além do fator desmagnetizante devido à geometria do material (N), um fator desmagnetizante interno (N_d'') devido ao efeito de partículas isoladas dentro do ímã aglomerado e

um termo (γM), referente a um campo de interação entre as partículas. A figura 1.11c traz a grandeza $(N_d^p + \gamma)$ em função da fração volumétrica. Para baixos valores da fração volumétrica, o fator $(N_d^p + \gamma)$ aproxima-se de 0,33, valor esperado para um sistema com simetria esférica. À medida que o material torna-se mais compacto (fração volumétrica $\rightarrow 1$), o valor $(N_d^p + \gamma)$ diminui, indicando que em um sistema de partículas totalmente compactadas, o fator desmagnetizante de cada partícula é compensado pelos seus vizinhos e as interações entre as partículas se anulam.

Figura 1.11. Curvas δM para ímãs aglomerados de a) NdFeB e b) Sm-Co. c) Parâmetro $(N_d^p + \gamma)$ em função da fração volumétrica (Tomka *et al.*, 1993)

Folks *et al.* (1993) estudaram o processo de magnetização nos ímãs MQ1, MQ2 e MQ3. A curva de magnetização inicial destes materiais ocorre em duas etapas, sugerindo a existência de dois processos. No entanto, as etapas não são evidentes nas curvas de desmagnetização. Medidas de viscosidade na curva de magnetização apresentaram somente um pico em campos próximos ao segundo processo. Estes resultados permitiram associar a primeira etapa a um processo irreversível, não sensível à ativação térmica como o movimento de paredes de domínios em grãos multidomínios. As divergências nas curvas de magnetização e desmagnetização foram atribuídas a diferenças na estrutura de domínios. Os ciclos de recuo apresentaram uma pequena abertura a baixos campos, indicando que o movimento das paredes de domínios estão sujeitos a uma interação de troca entre os grãos e os contornos de grãos. Curvas δM (figura 1.12) mostraram o mesmo comportamento das curvas de magnetização em duas etapas. Os valores são predominantemente positivos (0,6 – 1,6) até pontos próximos ao campo coercivo. A partir deste ponto, os valores δM decrescem rapidamente, indicando que a interação de troca está favorecendo a desmagnetização do sistema.

Figura 1.12. Curvas δM das amostras MQ1, MQ2 e MQ3 (Folks *et al.*, 1993)

Embora com excelentes propriedades magnéticas, os ímãs aglomerados possuem baixa estabilidade térmica e baixa resistência à corrosão herdada dos pós de NdFeB. A deterioração do campo coercivo limita o seu uso em temperaturas até cerca de 120 °C. Estudos realizados por Tattam *et al.* (1996) mostraram que é possível aumentar a resistência à corrosão de muitos ímãs aglomerados através de tratamentos térmicos sob vácuo. Folks *et al.* (1995) estudaram ímãs aglomerados de $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{B}_{18.5}\text{Co}_3\text{Ga}_1$, uma liga nanocristalina com baixo teor de terras raras, onde se conseguiu maior estabilidade térmica. Foi obtida uma variação de campo coercivo de 0,29%/K entre 250 e 320 K, em contraste com 0,47%/K, observada para uma amostra MQ1 ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ produzido por "melt spinning"). Neste mesmo trabalho, foram apresentados dados da viscosidade magnética da liga nanocristalina (~ 2 G), que se mostraram muito inferiores aos observados para a amostra MQ1 (~7 G). Em Folks *et al.* (1994), foi verificada a existência de viscosidade magnética nos ciclos de recuo em ímãs aglomerados da amostra nanocristalina. Valores da ordem de 0,4 G foram observados.

1.3. ÍMÃS HÍBRIDOS

Os ímãs híbridos surgiram recentemente com o objetivo de melhorar as propriedades magnéticas dos ímãs aglomerados de ferrite, adicionando-lhes pequenas quantidades de pó de NdFeB. Esses ímãs preenchem o intervalo de propriedades magnéticas entre as ferrites sinterizadas e os ímãs de NdFeB.

Schneider e Knehans-Schmidt (1996) estudaram misturas de ligas à base neodímio (MQ1-B e ímãs nanocristalinos) com ferrite de estrôncio ou ferro, aglomerados com epóxi. A combinação de MQ1-B com ferrite produziu amostras com uma vasta variedade de propriedades magnéticas tanto com relação ao campo coercivo (variando de 3 a 9 kOe) como em relação à remanência (1,8 a 7,4 kG). Outra vantagem observada foi a menor dependência do campo coercivo com a temperatura. As figuras 1.13 a, b e c trazem resultados do campo coercivo e da remanência para diferentes misturas. Ímãs híbridos de MQ1-B com ferrite mostraram um campo coercivo maior que o esperado pela lei da diluição (figura 1.13a). Um comportamento oposto foi observado para misturas de ímãs nanocristalinos com ferro (figura 1.13b). No entanto, nesta combinação, observaram-se altos valores de remanência (figura 1.13c).

Figura 1.13. Propriedades magnéticas de ímãs híbridos de MQ1-B em função da fração volumétrica (vol%) do segundo componente a) H_c função de vol% de ferrite. b) H_c em função de vol% de ferro. c) B_r em função de vol% de ferro (Schneider, Knehans Schmidt, 1996).

Rodrigues *et al.* (1996) estudaram diferentes aditivos em pós de MQP-A, como Alnico, ferrite de bário, além de ferro carbonila. As curvas de desmagnetização modificaram-se de acordo com o aditivo (figura 1.14), reduzindo o produto energético máximo de 7,36 MGOe (para um ímã aglomerado de MQP-A) para 5,82 MGOe, para um híbrido de MQP-A com ferro.

Figura 1.14. Curva de desmagnetização para MQP-A (L1), MQPA + ferrite (L3), MQP-A + ferro carbonila (L5) e MQP-A + Alnico (E4) (Rodrigues *et al.*, 1996)

Estudos de misturas de ferrite de estrôncio com o pó MQP-A em diferentes proporções mostraram que, já a partir da adição de 10% em peso de ferrite, as curvas de desmagnetização começam a apresentar ondulações, características da mistura de duas fases com campos coercivos distintos (figura 1.15a). No entanto, observou-se que havia uma interação entre as partículas de ferrite e MQP-A, uma vez que diferentes porcentagens de ferrite originavam picos na susceptibilidade diferencial no segundo e terceiros quadrantes (figura 1.15b), em diferentes valores de campo. A adição de mais que 30% de ferrite em peso prejudica significativamente o campo coercivo intrínseco, passando de 15 kOe para 8 kOe com 50% de ferrite (Rodrigues *et al.*, 1998).

Figura 1.15. a) Curvas de desmagnetização de amostras de MQP-A + ferrite e b) Susceptibilidade diferencial

Ormerod e Constantinides (1997) estudaram o sistema de ferrite de bário misturada com uma liga nanocristalina (MQP-Q). A figura 1.16 mostra a dependência do campo coercivo em função da temperatura para amostras com diferentes frações de MQP-Q e ferrite. Para a amostra 2401 (com 80% de ferrite), observa-se que o campo coercivo é praticamente constante com a temperatura na faixa de -40°C a 180°C .

Figura 1.16. Dependência do campo coercivo para Ímãs híbridos de MQP-Q e ferrite (Ormerod, Constantinides, 1997)

Ímãs híbridos à base de samário utilizaram como componentes $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ misturado com $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ou ferro (O'Sullivan *et al.*, 1997). A simples mistura dos dois pós mostrou altos valores de remanência, maiores que os valores esperados, considerando-se uma média ponderada entre as remanências dos elementos constituintes do material compósito (figura 1.17).

Figura 1.17. Curva de desmagnetização de amostras $\text{Sm}_2\text{Co}_{17} + \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (O'Sullivan *et al.*, 1997)

Nos ímãs aglomerados, cada partícula está isolada uma da outra pela presença do aglomerante. Acredita-se que, nesses sistemas, a forma predominante de interações entre as partículas seja dipolar, de longo alcance, uma vez que a interação de troca, responsável pela alta remanência dos ímãs nanocristalinos é de curto alcance. O aumento da remanência nos ímãs aglomerados de samário foi, portanto, atribuído à natureza anisotrópica da interação dipolar.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Entre os sistemas estudados nesta parte experimental, as amostras nanocristalinas do sistema $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ na forma de fitas foram produzidas por técnica de solidificação rápida nos laboratórios do LMM-IFUSP, a partir dos elementos puros. Neste capítulo, descrevemos brevemente as técnicas utilizadas para a produção dessas amostras, bem como as técnicas de caracterização magnética tanto no estudo dos ímãs nanocristalinos como no estudo dos ímãs aglomerados (gentilmente cedidos pela empresa Arnold Engineering Company). Uma amostra nanocristalina de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ também foi preparada.

Outras medidas para a caracterização microestrutural das amostras foram realizadas em diferentes unidades da USP. Difrátogramas de raios X e imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica. As medidas de perda em massa dos ímãs aglomerados foram realizadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas. As imagens de microscopia de força atômica foram realizadas no Laboratório de Aplicações Tecnológicas de Plasma do Instituto de Física. Entre essas técnicas, descreveremos resumidamente apenas a obtenção das imagens por meio da Microscopia de Força Atômica - MFA, por se tratar de uma nova técnica.

2.1. TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

A partir dos elementos puros, amostras com cerca de 3 g na forma esférica foram fundidas e homogeneizadas várias vezes em um forno de arco (figura 2.1), que utiliza atmosfera inerte de Argônio.

Figura 2.1. Forno de arco

A amostra esférica foi transformada em fita através do processo de "melt-spinning". O "Melt-Spinner" em operação no LMM-IFUSP (figura 2.2) trabalha com pressões de ejeção entre 0,1 a 0,5 kg/m², podendo usar gás Hélio ou Argônio. Rotações de até 3100 rpm, resultando em velocidades tangenciais de até 42 m/s, podem ser obtidas. A fusão do material é realizada num cadinho de quartzo com o auxílio de um forno de indução de 8kW e 1,2 MHz. A temperatura da amostra é monitorada por um pirômetro óptico de duas cores, o qual dispensa a estimativa do valor da emissividade da liga. As amostras de terras-raras são processadas em uma câmara protetora montada sobre o "Melt-Spinner", que permite introduzir o gás He, eliminando a possibilidade de oxidação após a ejeção.

As amostras resultantes do processo de "melt-spinning" possuem a forma de fitas de 2 mm de largura e espessuras da ordem de 30 μ m. A largura depende do diâmetro do orifício do cadinho de quartzo utilizado para a fusão e ejeção. Dependendo da composição da liga, é possível produzir fitas com vários metros

de comprimento. Entretanto, as ligas de terras-raras, mais quebradiças, atingiram no máximo 20 cm de comprimento. A preparação de fitas por meio desta técnica é bastante trabalhosa e muitos parâmetros como: a velocidade e rugosidade superficial da roda, a temperatura de ejeção, a pressão de injeção, podem afetar a microestrutura final das amostras.

Figura 2.2. Roda do "Melt-Spinner" e câmara de proteção

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Para determinar o valor do momento magnético das amostras, foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante - MAV modelo 4500, produzido pela empresa EG&G-PAR. O MAV é constituído por uma haste metálica de material não magnético, em cuja extremidade é fixada a amostra. Esta haste é fixada em uma unidade de vibração longitudinal. Próximo à amostra, é montado um conjunto de bobinas sensoras. Quando o material está magnetizado, uma tensão alternada é induzida nas bobinas. Utilizando um amplificador com detector síncrono, é possível medir um sinal proporcional ao momento magnético. O MAV é calibrado, saturando uma amostra de níquel com massa conhecida. Segundo o manual, a precisão absoluta deste MAV é melhor que 2%.

Para registrar o ciclo de histerese magnética, é necessário acoplar o MAV a outros equipamentos para gerar o campo magnético. O LMM-IFUSP possui dois

sistemas para produzir campos magnéticos: um eletroímã Walker, modelo HR8 e uma bobina supercondutora American Magnetics, modelo AMI 2584.

2.2.1. ELETROÍMÃ – MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE

O sistema eletroímã - MAV (figura 2.3) permite a caracterização das amostras em campos de até 20 kOe nos quatro quadrantes. A medida da intensidade do campo magnético é determinada através de um sensor de efeito Hall. É possível registrar os valores do campo magnético aplicado e do momento magnético da amostra em um microcomputador. Este sistema permite o acoplamento de um forno resistivo sob atmosfera inerte de Argônio, que permite a caracterização de amostras a temperaturas de até 700 °C. Neste caso, a haste metálica é substituída por uma de alumina, percorrida internamente por um termopar tipo E, cuja ponta está em contato com o porta-amostra. Um controlador Eurotherm, modelo 818P, mede a temperatura e envia ao microcomputador, permitindo também o registro da curva de transição ferromagnética - paramagnética. Estima-se que, neste sistema, a precisão do campo e temperatura seja melhor que 1% da leitura.

Figura 2.3. Sistema eletroímã - MAV

2.2.2. BOBINA SUPERCONDUTORA – MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE

A bobina supercondutora fabricada pela empresa American Magnetics está incorporada a um criostato de hélio líquido. A bobina supercondutora suporta correntes de 60 A, com rampas de corrente de até 0,3 A/s. O campo magnético aplicado (H_a (kOe)) é estimado através da relação linear com a intensidade da corrente (I) onde : $H_a = 1,5 I$, de forma que esta bobina é capaz de gerar campos de até 90kOe. O MAV é montado sobre a bobina supercondutora (figura 2.4). A

Figura 2.4. Sistema bobina supercondutora - MAV

haste do MAV com a amostra é inserida em um tubo interno ao criostato, que atinge a região da bobina supercondutora. Este tubo interno faz parte de um anticriostato, permitindo variar a temperatura na região onde está localizada a amostra entre 4,2 K e 300 K. O controle de temperatura é possível aquecendo um fluxo de gás hélio proveniente do próprio reservatório de hélio líquido, através de uma microválvula. O aquecimento do fluxo dá-se por meio de aquecedor resistivo situado na base do tubo. Dois sensores de temperatura, um para baixas temperaturas (< 30 K) e outro para

temperaturas entre 30 e 300 K, estão montados próximo ao aquecedor. A temperatura é monitorada por um controlador LakeShore Cryotronics, modelo DRC 91C, o qual também determina a potência no aquecedor.

Todos os equipamentos estão conectados a um barramento GPIB, que permite o controle e registro em um microcomputador de todos os parâmetros durante a medida.

O programa de controle e aquisição de dados foi desenvolvido pelo Sr. Renato Cohen. São possíveis medidas de curvas de histerese, viscosidade magnética, permeabilidade de recuo, etc.

2.2.3. ANALISADOR TERMOMAGNÉTICO

O analisador termomagnético permite registrar transições magnéticas na susceptibilidade de um material em função da temperatura. O sistema consiste em um forno resistivo (figura 2.5) alimentado por uma fonte Kepco, modelo BOP 36-6, que permite a caracterização desde a temperatura ambiente até 800°C. O sistema de aquecimento consiste em um enrolamento de tungstênio armado sobre uma base tubular de nitreto de boro. Este sistema está apoiado sobre uma

Figura 2.5. Esquema do Analisador Termomagnético

haste de alumina percorrida internamente por um termopar tipo E. O porta-amostra está em contato com o termopar e permite posicionar a amostra internamente ao sistema de aquecimento. A amostra, os sistemas de aquecimento e de medida da temperatura localizam-se internamente a um tubo de quartzo, compondo a câmara interna. Esta câmara é mantida sob atmosfera inerte durante a medida. Um segundo tubo de quartzo, concêntrico ao primeiro, compõe a câmara externa, mantida sob vácuo para isolar o sistema de aquecimento. Externamente, estão posicionados os enrolamentos primário e secundário para aplicar um campo magnético e medir o sinal de susceptibilidade. A medida do sinal induzido no enrolamento secundário é amplificada por um "Lock-in" (EG&G modelo 124A) a 1kHz. Os

sinais medidos pelo termopar e pelo "Lock in" são enviados a multímetros Fluke, modelo 8842A, com interface GPIB, que permitem a aquisição de dados de temperatura e susceptibilidade relativa em um microcomputador.

2.2.4. TÉCNICAS DE MEDIDAS

2.2.4.1. Fator desmagnetizante

Os sistemas eletroímã-MAV e bobina supercondutora-MAV fornecem dados de momento magnético em função do campo magnético aplicado (H_a) ou em função do tempo. Os valores de momento magnético são convertidos em magnetização (M), em unidades de gauss, conhecendo-se a massa e a densidade da amostra. Os dados foram analisados, considerando o campo magnético interno à amostra (H_i), determinado pela correção do campo aplicado pelo fator desmagnetizante geométrico (D) (expressão 2.1)

$$H_i = H_a - DM(H_a) \quad (2.1)$$

O fator desmagnetizante foi determinado utilizando uma aproximação da geometria das amostras a elipsóides, aplicando as expressões apresentadas por Osborn (1945). Amostras em forma de fita, com cerca de 1 cm de comprimento e largura de 1 mm, apresentaram um fator desmagnetizante muito pequeno, da ordem de 0,003 – 0,004. Os ímãs aglomerados foram cortados em forma de paralelepípedos, com 5 x 1 x 1 mm, resultando em um $D = 0,056$.

2.2.4.2. Campo coercivo intrínseco

A definição do campo coercivo intrínseco como o valor de campo magnético, onde a magnetização se anula ($M(H_c) = 0$), é utilizada em estudos da coercividade dos materiais e também na área tecnológica, estando presente nos catálogos de empresas produtoras de ímãs. Aqui, no entanto, preferimos determinar o campo coercivo intrínseco como o ponto de maior variação da magnetização em função do campo interno, ou seja, através dos pontos de máximo da derivada da curva de desmagnetização (figura 2.6). Este procedimento possibilita avaliar a presença de fases magnéticas com diferentes campos coercivo nas amostras. Representa o campo para o qual ocorre o maior número de processos de inversão da magnetização em cada fase. As duas

formas de determinação levam a valores bastante próximos para um material monofásico ou com várias fases perfeitamente acopladas.

Figura 2.6. Curva de histerese da amostra $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ e curva da susceptibilidade diferencial

2.2.4.3. Ciclos menores de recuo ("recoil curves")

Neste trabalho a caracterização magnética é realizada preferencialmente através da magnetização do material. As curvas de recuo referem-se, portanto, a uma medida da susceptibilidade ao invés da permeabilidade.

2.3. MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA E MAGNÉTICA

Com o advento da técnica de microscopia de tunelamento em 1982, iniciou-se o desenvolvimento de uma nova área da microscopia para a caracterização de superfícies, a microscopia de varredura de ponta de prova (Scanning Probe Microscopy). O microscópio de força atômica surge em 1986 (Binning *et al.*, 1986) como uma variação do microscópio de tunelamento. Utiliza a força de interação entre uma ponta de prova e a amostra como elemento de detecção da topologia de uma superfície, ao invés de uma corrente. Uma vantagem da microscopia de força atômica (MFA) frente à microscopia de

tunelamento é a possibilidade de se obter imagens de quaisquer elementos, não necessariamente condutores.

A técnica de microscopia de força atômica fornece imagens topológicas através da varredura da superfície de uma amostra por uma ponta de prova. Esta ponta de prova está presa a um sensor de força microscópico ("cantilever"), geralmente de silício ou nitreto de silício. Um feixe de laser incide sobre o "cantilever", na região onde está fixa a ponta de prova, e permite o registro de suas defleções através de um fotodiodo, durante a varredura da superfície da amostra. Através do registro dessas defleções é determinada a altura local do corpo de prova. Topografias tridimensionais são construídas, associando as informações de posição horizontal à leitura da deflexão do "cantilever". O movimento da ponta ao longo da amostra é controlado por um "scanner" de material piezoelétrico. A varredura da ponta pode ser registrada nas três direções (x, y e z) dentro de um limite de 125 μm para os eixos x e y e alguns microns na direção vertical (figura 2.7).

Figura 2.7 Esquema do microscópio de força atômica nos dois modos de operação: contato e "tapping" (Manua DI, 1997, com adaptações)

Existem duas formas principais de operação do Microscópio de Força Atômica:

Modo de Contato

No modo de contato, um circuito de realimentação procura manter a deflexão entre o "cantilever" e a amostra constante (figura 2.6). Esta situação implica em uma força constante entre a ponta e a amostra. A cada ponto (x,y) de varredura, o "scanner" é movimentado verticalmente para manter um certo valor de deflexão. Os movimentos verticais do "scanner" nos ponto (x,y) são registrados em um computador para formar as imagens topográficas da superfície.

Modo "Tapping"

Este modo de operação utiliza um "cantilever" oscilante próximo à sua frequência de ressonância. A ponta de prova encosta levemente na superfície da amostra a cada oscilação. A amplitude de oscilação está entre 20 nm e 100 nm e, para obter a imagem, o circuito de realimentação procura manter constante o valor eficaz (RMS) dessa amplitude, procurando manter a interação entre a amostra e a ponta constante.

A utilização de uma ponta de prova magnetizada possibilita estender a técnica de microscopia de força atômica para obter imagens dos campos magnéticos na superfície de uma amostra magnética (microscopia de força magnética - MFM). As pontas de prova utilizadas para o MFM são de silício, recobertas por um material magnético através da técnica de pulverização catódica ("sputtering"). O material de recobrimento da ponta de prova pode ser de um material de alta ou baixa coercividade, dependendo das diferentes aplicações da técnica. A ponta de prova é geralmente magnetizada na direção vertical, o que torna o microscópio sensível aos campos emergentes da superfície da amostra. O modo de operação "LiftMode" permite a aquisição simultânea de dados magnéticos e estruturais. Neste modo, cada linha de varredura sobre a amostra é percorrida duas vezes, uma, em modo "Tapping" para a aquisição dos dados estruturais e na outra, a ponta é levantada de uma pequena distância (10 – 200 nm) e são adquiridos os dados magnéticos. Este modo de operação consiste

em uma técnica poderosa, que permite uma correlação entre a morfologia da superfície e a sua estrutura de domínios (Babcock et al., 1995).

As imagens de MFA apresentadas neste trabalho foram obtidas em um "Nanoscope III" da Digital Instruments.

A imagem de MFM foi obtida na própria Digital Instruments. Recentemente, o LMM adquiriu os acessórios necessários para a adaptação do MFA para a operação em modo MFM.

3. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Este capítulo apresenta uma caracterização básica das amostras estudadas neste trabalho. Está dividido em duas seções, em função do tipo de ímã. Os resultados da caracterização microestrutural e magnética dos ímãs aglomerados são apresentados na primeira seção. Na seção 3.2, estão a produção e caracterização dos ímãs nanocristalinos em forma de fita.

3.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA DOS ÍMÃS AGLOMERADOS

3.1.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Os ímãs aglomerados estudados neste trabalho pertencem à classe Plastiform da Arnold Engineering Company. Foram estudados ímãs aglomerados de ferrite de bário, de MQP-Q e ímãs híbridos, resultantes da mistura dos pós de ferrite e MQP-Q. Os ímãs que possuem ferrite são orientados durante sua produção, possuindo características anisotrópicas, enquanto que o ímã de MQP-Q é isotrópico. São materiais obtidos por injeção, com fração volumétrica de material magnético em torno de 60% - 70%. As identificações, segundo o catálogo (Catálogo Arnold) e densidades, estão na tabela 3.1. A composição foi determinada através da densidade, assumindo uma fração volumétrica de aglomerante de 40%.

Tabela 3.1. Características de catálogo dos ímãs aglomerados

Amostra	% ferrite	% MQP-Q	Polímero	Densidade (g/cm ³)
1060	100	0	Poliamida	3,5
2401	80	20	Nylon-12	3,9
2402	60	40	Nylon-12	4,1
2403	40	60	Nylon-12	4,4
2203	0	100	Poliamida	5,1

O MQP-Q é um pó de NdFeB, com baixo teor de neodímio, de composição atômica estimada em 8% de terras-raras, 87,5% de metal de transição e 4,5% de boro. Possui indução remanente de 9 kG, campo coercivo intrínseco de 3,5 kOe e produto energético máximo de 11,5 MGOe (Keem, 1996).

A caracterização microestrutural envolveu medidas da perda em massa, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, raios X e espectros Mössbauer. A perda em massa foi utilizada para a melhor avaliação da porcentagem de aglomerante presente nas amostras estudadas. As imagens de MEV e MFA possibilitaram a visualização da distribuição dos componentes dos ímãs aglomerados e, principalmente, dos aglomerados híbridos. Através dos espectros de raios X e Mössbauer, foi avaliado o grau de orientação da parcela de ferrite presente nos ímãs estudados.

3.2.1.1. Perda em massa

As medidas de perda em massa foram realizadas em um Calorímetro Diferencial de Varredura do IPT (Netzch – STA 409). Este calorímetro possui uma balança acoplada ao seu sistema de medida de potência, de forma que durante os ciclos térmicos, podem ser registradas as variações da massa da amostra.

A figura 3.1 traz as medidas realizadas nas amostras de 100% ferrite e 100% MQP-Q, sob atmosfera de argônio. Foi determinada uma perda de 11% em massa para a amostra de ferrite, correspondente à evaporação do aglomerante. Esta medida confirmou o valor da fração volumétrica de aglomerante de 40% em volume, considerando as densidades de $1,04 \text{ g/cm}^3$ para Nylon 12, $5,33 \text{ g/cm}^3$ para $\text{BaO} \cdot 6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ e $7,50 \text{ g/cm}^3$ para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Amostras com MQP-Q apresentaram um aumento em massa após a variação brusca observada a cerca de 450°C , correspondente à oxidação da fase rica em neodímio.

Figura 3.1. Determinação da perda em massa das amostras 100% ferrite e 100% MQP-Q

3.1.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura Leica Cambridge F440 do Laboratório de Caracterização Tecnológica (EPUSP- Departamento de Engenharia de Minas) possibilitaram a visualização da estrutura dos ímãs aglomerados e híbridos e, também, das partículas de ferrite, cujas dimensões estão no limite de resolução de um microscópio óptico.

Amostras dos ímãs aglomerados foram cortadas tanto na direção paralela à orientação da ferrite como na direção transversal. Um recobrimento de ouro foi necessário para a formação das imagens no MEV. Na figura 3.2a, está uma imagem da amostra 100% ferrite, cortada com a superfície perpendicular à direção de orientação. Podem ser observadas as partículas de ferrite com cerca de 1 μ m. Na superfície cortada paralelamente à direção de orientação (figura 3.2b), a imagem é menos nítida devido ao desvio dos elétrons do microscópio, causados pela própria amostra ferromagnética. No entanto, é possível observar uma camada do material aglomerante, derretido durante o corte.

Com a adição de MQP-Q à amostra de ferrite, forma-se a estrutura da figura 3.3, referente à amostra com 80% ferrite obtida com baixo aumento. O pó MQP-Q resulta da moagem de um material produzido por solidificação rápida em forma de fita, que se apresenta como partículas com granulometria da ordem de milímetros.

A figura 3.4 mostra uma interface entre uma lasca de fita e os grãos menores de ferrite. Nesta figura, é possível verificar as diferentes dimensões das partículas envolvidas nos ímãs híbridos. Os pedaços de fita são envoltos por um aglomerado de partículas de ferrite com dimensões de três ordens de grandeza menores. Procuramos obter imagens também sobre a superfície dos pedaços de fita. No entanto, não foi possível observar nenhuma estrutura.

As imagens 3.3 e 3.4 foram obtidas após a uniformização da superfície por lixamento. Durante este processo, as partículas de ferrite e o aglomerante são retirados com maior facilidade, ressaltando os pedaços de fita. A figura 3.5 traz uma imagem da amostra 100% MQP-Q sem o lixamento. Aqui se observa que os pedaços de fita estão totalmente envoltos pelo aglomerante.

Figura 3.2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de ferrite nas direções perpendicular (a) e paralela (b) à orientação

Figura 3.3. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 80% de ferrite

Figura 3.4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 80% de ferrite com maior aumento

Figura 3.5. Imagem de microscopia de varredura da amostra 100% MQP-Q

3.1.1.3. Microscópio de Força Atômica

A caracterização dos Imãs aglomerados no MFA foi realizada em modo "tapping", que forneceu imagens melhores que o modo por contato. Aqui, também, as amostras foram lixadas antes da medida e, posteriormente, cortadas com dimensões 5 x 5 x 1 mm. Estas dimensões são fixadas pela própria geometria do microscópio. O porta-amostras consiste em um disco de aço magnético de diâmetro máximo de 1 cm. As amostras são fixadas sobre o porta-amostras com uma fita "dupla-face". A base de fixação do conjunto porta-amostras + amostra é magnética, sendo o porta amostras fortemente atraído pela base e, assim, fixado.

A figura 3.6 mostra uma varredura de 15 x 15 μm^2 de uma interface entre um pedaço de fita e a matriz de ferrite, determinada por esta técnica. A barra ao lado com a indicação de 0 a 2 μm representa uma escala da profundidade em tons de cinza. As regiões mais escuras na imagem são mais profundas; à medida que se tornam mais claras, mostram a elevação de cada região.

Figura 3.6. Imagem de MFA da amostra com 80% de ferrite apresentando a interface entre uma fita e os grãos de ferrite.

As imagens das figuras 3.4 e 3.6 permitem uma comparação entre as técnicas MEV e MFA. Certamente, a imagem de varredura eletrônica possui melhor definição, principalmente nos contornos tanto dos grãos de ferrite como nos contornos da fita. A técnica de força atômica consiste na varredura física de uma ponta de dimensões finitas, cuja resolução depende da uniformidade da superfície analisada. Por outro lado, esta técnica possibilitou a determinação da morfologia da superfície das fitas nanocristalinas MQP-Q, o que está além do limite de resolução da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As imagens das figuras 3.7 a, b e c mostram a superfície de uma fita com aumentos sucessivamente maiores. São observadas estruturas esféricas com algum ordena, por toda a imagem mento. Afim de verificar se tais estruturas resultavam de algum efeito não real da ponta de prova sobre a amostra, foram obtidas imagens sobre a superfície de diferentes pedaços de fita. Todas as superfícies analisadas mostraram estruturas semelhantes às observadas na figura 3.7a.

Outro teste realizado consistiu em obter imagens sobre uma mesma superfície das amostras com diferentes ângulos de varredura. Caso existisse algum efeito de ponta, estes efeitos surgiriam de forma constante, independentemente do ângulo. Os efeitos de ponta não foram observados; as imagens determinadas com diferentes orientações mostraram representações rodadas de acordo com o ângulo de varredura.

Acreditamos que as estruturas esféricas, observadas nestas imagens de MFA, correspondam à estrutura nanométrica de grãos das fitas MQP-Q. As estruturas esféricas possuem dimensões de cerca de 30 – 40 nm, de acordo com o tamanho de grão esperado nos imãs nanocristalinos.

Figura 3.7. Imagem de MFA sobre a superfície de uma lasca de fita MQP-Q da amostra com 80% ferrite. Áreas de varredura: a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. b) $500 \times 500 \text{ nm}^2$. c) $200 \times 200 \text{ nm}^2$

3.1.1.4. Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Philips MDP 1880 com radiação $K\alpha$ de cobre. Foi possível verificar uma alta anisotropia da amostra de ferrite.

A figura 3.8 traz o difratograma de raios X da amostra 2401 (80% ferrite), determinado nas direções transversal e paralela à orientação da ferrite. Observa-se o alto grau de orientação da ferrite na direção $[00\ell]$ e, apenas traços de contagens referentes às fitas MQP-Q. O alto grau de orientação da ferrite impede a visualização dos picos de MQP-Q, mesmo na amostra com 60% deste componente (figura 3.9).

Figura 3.8. Difratogramas de raios X da amostra com 20% ferrite, 80% MQP-Q nas direções paralela e transversal à orientação

A figura 3.9 contrasta os espectros da amostra com 60% e 100% MQP-Q. O espectro da amostra 100% MQP-Q exibe também a presença de ferro na composição da liga nanocristalina.

Figura 3.9. Difrátogramas de raios X das amostras com 40% ferrite (60% MQP-Q) e 100% MQP-Q

3.1.1.5. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do LMM-IFUSP, coordenado pelo Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg. A análise dos dados foi realizada pelo Dr. José Antonio Coaquira.

Foram determinados os espectros dos ímãs 100% ferrite e 100% MQP-Q (figuras 3.10 a, b e c).

A amostra de ferrite foi analisada em duas direções, com a radiação incidindo paralela e perpendicularmente à orientação magnética (figura 3.10 a e b). Observam-se as variações de intensidade dos 2º e 5º picos, em virtude da orientação da amostra. A análise da variação da intensidade desses picos (2º e 5º) obtidos nas duas direções (paralela e perpendicular) nos permitiu avaliar o grau de orientação das amostras. As medidas tanto na direção perpendicular

como paralela à radiação nos indicaram uma orientação dentro de um cone de cerca de 20° .

Figura 3.10. Espectros Mössbauer das amostras de ferrite e MQP-Q

Uma particularidade das ferrites hexagonais tipo M é a grande diferença de intensidade do subespectro Mössbauer do sítio em bipirâmide trigonal entre medidas realizadas com a radiação em diferentes ângulos em relação à orientação cristalográfica. Se o eixo c é paralelo à radiação incidente, este subespectro é bastante fraco e se o eixo c é perpendicular à radiação, o subespectro terá a intensidade esperada. Esta característica está associada a uma alta anisotropia do fator f - relacionado com a probabilidade do efeito Mössbauer acontecer - neste sítio (Rensen, Wieringen, 1969). A tabela 3.2 traz os valores de campo hiperfino e da intensidade relativa determinada nas duas direções. Os valores entre parêntesis correspondem aos erros determinados no programa de ajustes. Nesta tabela, seguimos a notação normalmente adotada na

literatura, normalizando a intensidade dos espectros ao valor 12 do sítio octaédrico $12k$. Observa-se a redução da intensidade do sítio em bipirâmide trigonal na direção perpendicular ao eixo c . Os valores apresentados na tabela concordam bem com a literatura (Streever, 1969; Thompson, Evans, 1993).

Tabela 3.2 Campos hiperfinos das amostras de ferrite e MQP-Q

Ferrite				NdFeB	
Sítio		B_{hf} (kG)	intensidade	sítio	B_{hf} (kG)
Octaédrico ($12k$)	$c//$	416(1)	12	k_1	298(1)
	$c\perp$	415(1)	12		
Octaédrico ($4f_2$)	$c//$	508(1)	4,5	k_2	270(1)
	$c\perp$	509(1)	4,5		
Tetraédrico ($4f_1$)	$c//$	499(1)	4,3	j_1	333(1)
	$c\perp$	500(1)	4,4		
Octaédrico ($2a$)	$c//$	510(1)	2,6	j_2	291(1)
	$c\perp$	511(1)	-		
Bipirâmide trigonal ($2b$)	$c//$	404(1)	2,1	c	277(3)
	$c\perp$	414(4)	0,34		
				e	249(1)

Na análise do espectro da amostra 100% MQP-Q, foram considerados 6 sítios, geralmente observados para a fase 2:14:1, além dos parâmetros para o α -Fe. Com esta medida, foi possível determinar a porcentagem em massa de ferro de 35%. O erro estimado neste valor é da ordem de 5%, coincidindo, portanto, com o valor a porcentagem de 30% de α -Fe esperada conforme a estequiometria da liga MQP-Q. Os parâmetros ajustados estão na tabela 3.2 e são próximos aos valores observados na literatura (Pinkerton, Dunham, 1984).

3.1.2. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As propriedades magnéticas dos ímãs aglomerados foram determinadas em amostras em forma de paralelepípedos com dimensões de cerca de 1 x 1 x 5 mm. O fator desmagnetizante foi determinado aproximando a amostra a um elipsóide com essas dimensões.

As amostras foram cortadas de forma que a direção do campo aplicado fosse paralela à dimensão maior (5 mm). No caso das amostras com ferrite, a dimensão maior coincidia também com a direção de orientação.

3.1.2.1. Curvas de histerese

As curvas de histerese dos ímãs aglomerados foram determinadas no sistema bobina supercondutora – MAV entre 4,2 K a 300 K. Foram determinadas também curvas acima da temperatura ambiente até 433 K (150°C), utilizando o sistema eletroímã – MAV. Este limite de temperatura é fixado pelo catálogo do material. Temperaturas superiores a esta provocaram uma deformação das amostras durante as medidas.

A figura 3.11 traz curvas de desmagnetização das amostras de ferrite, MQP-Q e 80 % ferrite, a temperatura ambiente. A amostra de ferrite possui uma curva de desmagnetização de "alta quadratura", embora com baixo valor de magnetização, enquanto que a amostra de MQP-Q possui alta magnetização e uma curva de desmagnetização mais suave. A mistura desses dois materiais fornece um produto intermediário, com magnetização e campo coercivo crescentes à medida que se aumenta a proporção de MQP-Q. Todas as amostras apresentaram curvas de desmagnetização suaves e sem degraus, características de fases acopladas.

Figura 3.11. Curvas de desmagnetização das amostras 100% ferrite, 80% ferrite e 100% MQP-Q

As características magnéticas das amostras estão na tabela 3.3 e os valores concordam com os dados do catálogo. A magnetização de saturação foi determinada através da expressão 3.1 de aproximação para altos campos (Cullity, 1972). Um ajuste linear entre o campo aplicado H_a e a magnetização fornece o valor de M_s .

$$M(H_a) \approx M_s \left(1 - \frac{a}{H_a} \right) \quad (3.1)$$

Tabela 3.3. Características magnéticas dos ímãs aglomerados

Amostra	$4\pi M_s$ (kG)	M_R/M_s	MH_c (kOe)	$BH_{m\acute{a}x}$ (MGoe)
100% ferrite	2,84	0,91	3,36	1,61
80% ferrite	4,25	0,75	3,76	2,25
60% ferrite	5,37	0,68	4,55	2,74
40% ferrite	6,89	0,59	3,88	2,90
100% MQP-Q	10,47	0,54	4,81	4,74

O grau de orientação das amostras pode ser avaliado através da razão M_R/M_s . A amostra de ferrite possui o maior grau de orientação com uma razão de 0,91. Valores de M_R/M_s entre 0,8 e 0,9 são geralmente encontrados em ímãs sinterizados

orientados. Os valores decrescem à medida que diminui a porcentagem de ferrite, atingindo 0,54 para a amostra de MQP-Q, próximo ao valor esperado para um sistema de partículas monodomínio não interagentes.

3.1.2.2. Ciclos de recuo

Ciclos menores de recuo estão na figura 3.12. O ciclo de recuo da amostra 100% ferrite (1060) envolve uma pequena área e possui baixa inclinação, indicando uma baixa permeabilidade de recuo. O acréscimo de MQP-Q provoca o aumento da área envolvida pelos ciclos menores, bem como da inclinação. A amostra 100% MQP-Q, embora um ímã nanocristalino aglomerado, conserva a sua propriedade de alta permeabilidade de recuo.

Figura 3.12. Ciclos menores de recuo dos ímãs aglomerados

A figura 3.13 mostra os valores das áreas internas aos ciclos menores de recuo ao longo da curva de desmagnetização (segundo e terceiro quadrantes). Os valores experimentais estão representados pelos pontos quadrados e pelas linhas

Figura 3.13. Área interna aos ciclos de recuo dos ímãs aglomerados

cheias. O campo interno H_i do início do ciclo de recuo está apresentado em módulo. As áreas internas apresentam valores crescentes em função da porcentagem de pó MQP-Q, variando de 0,15 MGOe para a amostra de ferrite e 1 MGOe para a amostra de MQP-Q.

As linhas pontilhadas presentes nas figuras 3.13 b, c e d, referentes às áreas internas dos ciclos menores das amostras híbridas, foram determinadas a partir dos pontos experimentais das figuras 3.13a e 3.13e, usando uma média ponderada em relação às frações volumétricas de cada fase magnética. Existe uma concordância razoável entre os dados experimentais e os valores calculados. O maior desvio é observado na curva 3.13c para altos campos.

A amostra de ferrite possui uma região entre 2 e 4 kOe, onde as áreas dos ciclos menores apresentam um valor máximo. Esta característica pode ser observada na figura 3.14a, onde estão a curva de histerese e os ciclos de recuo. As maiores áreas ocorrem no segundo quadrante, enquanto que no terceiro quadrante, os ciclos menores são praticamente reversíveis. A figura 3.14b traz os ciclos menores para a amostra com 100% MQP-Q. Para esta amostra, os ciclos menores apresentam uma abertura constante por toda a curva nos segundo e terceiro quadrantes. A área interna aos ciclos menores apresenta valores crescentes em função do campo H_i (figura 3.13e).

Figura 3.14. Ciclos de recuo das amostras (a) 100% ferrite e (b) 100% MQP-Q

3.1.2.3. Propriedades magnéticas em função da temperatura

A dependência do campo coercivo e da magnetização remanente em relação à temperatura é apresentada nas figuras 3.15. A presença da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nos pedaços de fitas MQP-Q parece influenciar o comportamento do campo coercivo com a temperatura. Para temperaturas abaixo de 200 K, o campo coercivo das amostras diminui e, em algumas amostras, é possível distinguir dois picos na susceptibilidade diferencial (figura 3.16). Estes efeitos estão provavelmente relacionados com a transição de reorientação de spins, uma característica da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Este ponto será tratado mais detalhadamente na seção 3.2.2.2 na caracterização da amostra nanocristalina de $\text{Nd}_9\text{Fe}_{65}\text{B}_6$.

A magnetização remanente de todas as amostras decresce com o aumento da temperatura. Uma dependência bastante acentuada foi verificada na amostra 100% MQP-Q, indicando uma rápida deterioração de suas propriedades com o aumento da temperatura.

Figura 3.15. Campo coercivo e magnetização remanente dos ímãs aglomerados em função da temperatura

A mistura de MQP-Q em ferrite mostra que existe menor dependência das propriedades magnéticas acima da temperatura ambiente. Em particular, a amostra 2401 (80% ferrite) consegue manter seu campo coercivo entre 3,5 e 3,7 kOe no intervalo de temperatura entre 250 K e 350 K.

A proximidade dos valores de campo coercivo da ferrite e do pó MQP-Q origina amostras híbridas com propriedades bastante uniformes, apesar de compostas por materiais com estruturas físicas e propriedades magnéticas bastante distintas.

Figura 3.16. Curva de desmagnetização da amostra 100% MQP-Q a 4,2 K. A figura menor mostra a susceptibilidade diferencial

3.2. PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA DAS LIGAS PRODUZIDAS POR "MELT-SPINNING"

3.2.1. PREPARAÇÃO DAS LIGAS

Ligas de composição $(\text{Nd,Pr})_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ (% atômica) foram preparadas, utilizando elementos de alto grau de pureza apresentados na tabela 3.4. Esta composição dá origem a um sistema nanocristalino 2:14:1 + α -Fe, com uma relação de 44 átomos de ferro para 9 moléculas de 2:14:1.

Tabela 3.4. Elementos utilizados para a preparação das ligas

elemento	Grau de pureza	fornecedor
Nd	99,9%	Alpha Products
Pr	99,9%	Alpha Products
Fe	99,98%	Alpha Products
B	98%	Cerac

A porcentagem em massa de cada elemento foi determinada com o auxílio de um programa desenvolvido no laboratório, de forma que as ligas totalizassem cerca de 3 g. Os elementos foram fundidos no forno de arco voltagem sob atmosfera de argônio. O erro admitido tanto na pesagem dos elementos como no produto final da fusão foi de 0,2% do peso da amostra.

3.2.2. $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$

As ligas preparadas no forno de arco foram processadas na forma de fitas com o "melt-spinner" do LMM-IFUSP.

Foram realizadas diversas tentativas de produção de fitas, variando os parâmetros de fabricação. A microestrutura do produto final do processo de "melt-spinning" depende da taxa de resfriamento, que, por sua vez, é determinada pela combinação da velocidade da roda, da temperatura e pressão de ejeção, além da afinidade entre a roda e a liga a ser preparada. Procurávamos uma microestrutura amorfa que poderia ser obtida a taxas de resfriamento suficientemente altas. No

entanto, à época de produção dessas fitas, a velocidade máxima da roda do "melt-spinner" era de 22 m/s, o que limitava a produção das amostras. Atualmente, o equipamento opera em velocidades de até 42 m/s.

Amostras de $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ foram processadas no "melt-spinner" sob atmosfera de He, utilizando os parâmetros listados abaixo.

Temperatura de ejeção: 1400 – 1500°C

Pressão de ejeção: 50 mmHg

Velocidade da roda: 19 - 22 m/s

Resultaram do processo lascas de fita que possuíam comprimento máximo de alguns centímetros. As amostras foram inicialmente avaliadas através da sua curva de histerese (obtida no sistema MAV-eletrôímã), considerando os valores de campo coercivo, magnetização remanente e o próprio formato da curva. Para uma boa definição do sinal captado pelo MAV, três pedaços de fita de 9 mm de comprimento foram sobrepostos, de forma que totalizassem entre 2 e 6 mg.

Durante a produção das fitas de $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$, foi possível observar que ocorriam grandes variações nas propriedades magnéticas dos materiais "melt-spun" em função de pequenas variações dos parâmetros de confecção. As figuras 3.17 a e b mostram um exemplo: as fitas foram produzidas com máxima velocidade da roda e à temperatura de 1500°C, com uma pequena variação na pressão de ejeção. Uma das amostras foi produzida diretamente já cristalizada com as propriedades típicas de um ímã nanocristalino, semelhantes às determinadas pelo grupo de Davies e colaboradores ($M H_c = 5,2 \text{ kOe}$ $M_R/M_s = 0,74$ – Liu et al., 1994a), com campo coercivo de 5,08 kOe e $M_R/M_s = 0,76$, para um campo máximo de 20 kOe (figura 3.17a). Outra amostra apresentou uma curva de histerese característica de um material desacoplado, com campo coercivo muito baixo, indicando uma amostra parcialmente amorfa (figura 3.17b). Pressões de ejeção mais altas resultavam em um material praticamente em pó, enquanto que pressões mais baixas resultavam em um material desacoplado e totalmente cristalizado. Estas dificuldades experimentais foram anteriormente citadas por Croat (1994), onde menciona-se que a taxa de

resfriamento para a produção de fitas com a microestrutura adequada está definida em um intervalo de velocidades muito pequeno.

Figura 3.17. Curvas de desmagnetização de amostras de $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$

Estudamos o efeito de tratamentos térmicos na amostra parcialmente cristalizada, a partir de onde verificamos que era possível obter um material com características típicas de um nanocristalino bem acoplado composto de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$.

3.2.2.1. Tratamentos térmicos na amostra parcialmente cristalizada

Com um analisador térmico diferencial (Netzsch Gerätebau GmbH, modelo 404S), obtivemos curvas de aquecimento da amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$. Cerca de 90 mg de material cortado em pequenos pedaços foi utilizado. A figura 3.18 traz a medida realizada. Observou-se somente um pico exotérmico a 588°C .

Figura 3.18. Curva de aquecimento da liga $Nd_9Fe_{85}B_6$

Caracterizamos esta amostra também em um calorímetro diferencial de varredura (Perkin Elmer – DSC7), no Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (figura 3.19). Esta medida foi realizada sob uma variação de temperatura de 20°/min e nos forneceu dois picos de cristalização, sendo o primeiro coincidente com o valor encontrado na análise térmica diferencial a 588°C. A temperatura dos dois picos ($T_{x1} = 586^\circ\text{C}$ e $T_{x2} = 643^\circ\text{C}$) está de acordo com os valores de temperatura de cristalização, normalmente observados para a fase 2:14:1 (Claveguera-Mora *et al.*, (1991)). Com esta medida, foi possível também determinar a temperatura de Curie da amostra a 311°C. O valor da literatura para a fase $Nd_2Fe_{14}B$ é de 320°C.

Com base nestas informações, determinamos um intervalo de temperaturas entre 580 e 800 °C para a realização dos tratamentos térmicos. Os recozimentos foram realizados em um forno Lindberg que está acoplado a um sistema de vácuo e de troca de gases (figura 3.20). As amostras foram encapsuladas em um tubo de quartzo e mantidas sob vácuo durante todo o tratamento. Além do controlador de temperatura do forno, a temperatura das amostras pode ser monitorada através de um termopar, que percorre o tubo de quartzo, localizando-se muito próximo ao material em tratamento. O forno está posicionado sobre trilhos, podendo, portanto,

ser deslocado em relação à amostra a qualquer momento. O resfriamento da amostra é relativamente rápido. Para a maior temperatura de tratamento (800°C), após dois minutos, a amostra já atinge 150°C .

Figura 3.19. Curvas de aquecimento e resfriamento da amostra parcialmente cristalizada no DSC

Figura 3.20. Esquema do forno de tratamento

Os tratamentos térmicos foram realizados, inicialmente, variando a temperatura, mantendo o tempo de tratamento em 30 minutos. Determinada uma temperatura com as melhores propriedades magnéticas, foram realizados recozimentos variando o tempo.

As figuras 3.21a e b trazem os resultados de campo coercivo e da razão M_R/M_s em função da temperatura e do tempo de tratamento, respectivamente. Estes dados foram determinados no sistema eletroímã - MAV, sob campo máximo aplicado de 20 kOe. A evolução do campo coercivo com a temperatura mostra um máximo a 660°C, correspondente também a um alto valor de M_R/M_s de 0,73. A razão M_R/M_s atinge um patamar entre 610 e 660°C, decrescendo rapidamente para temperaturas superiores. Fixando a temperatura em 660°C, variamos o tempo de tratamento entre 10 e 60 minutos. Observamos que as melhores propriedades do material eram atingidas em um recozimento a 660°C/40min.

Figura 3.21. Campo coercivo e M_R/M_s em função da temperatura de tratamento

A evolução das curvas de histerese em função da temperatura está na figura 3.22. Partindo de um material desacoplado, à medida que a temperatura aumenta, a curva de histerese torna-se mais uniforme no segundo quadrante, até ser atingido um máximo de campo coercivo a 660°C. A partir desse ponto, o campo coercivo diminui. O valor máximo de $MH_c = 4,6$ kOe é menor que o valor determinado por Liu *et al.*, (1994), de 5,2 kOe. Posteriormente, caracterizamos esta amostra no sistema bobina supercondutora - MAV e verificamos que com campos acima de 50 kOe, são obtidos valores comparáveis ao da literatura.

Figura 3.22. Curvas de histerese para diferentes temperaturas de tratamento térmico

Uma correlação entre microestrutura e propriedades magnéticas pode ser realizada através de imagens das amostras tratadas a diferentes temperaturas, obtidas por microscopia de força atômica (figuras 3.23 a, b, c, d, e). A amostra sem tratamento apresenta uma imagem difusa com grãos muito pequenos. Procuramos obter outras imagens desta amostra com aumentos maiores a fim de atingir uma melhor definição. No entanto, todas as regiões observadas e aumentos maiores não apresentaram imagens mais nítidas. Sua curva de histerese indica uma cristalização parcial, à qual atribuímos a estrutura difusa observada pela microscopia de força atômica. O tratamento térmico realizado a 580°C, uma temperatura inferior à de otimização das propriedades magnéticas, levou à coalescência dos grãos em uma estrutura com cerca de 50 nm com a mesma característica difusa da amostra sem tratamento. A curva de histerese já não apresenta degraus, no entanto, o campo coercivo e a remanência são baixos ($M H_c = 1,90$ kOe e $M_R/M_s = 0,59$). Segundo a literatura (Manaf *et al.*, 1991), os ímãs nanocristalinos adquirem suas melhores propriedades com tamanhos de grão menores que 40 nm. Tamanhos de grão entre 10 e 30 nm permitem a ação da interação de troca em todo o sistema, resultando em um material bem acoplado.

Figura 3.23. Imagens de MFA da amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ em diferentes recozimentos

O tratamento, que resultou em amostras com as melhores propriedades magnéticas (660°C/40min), forneceu uma microestrutura de grãos bastante refinada, com grãos menores que da amostra tratada a temperatura mais baixa. Existe uma clara diferença em relação à imagem da amostra sem tratamento também com grãos pequenos. Aumentos maiores na amostra 660°C/40min revelaram grãos da ordem de 10 a 20 nm. Nesta figura, observa-se também a formação de aglomerados de partículas. A amostra tratada a 690°C possui grãos da ordem de 50 nm, com contornos muito melhor definidos em relação à imagem da amostra recozida a 580°C. No entanto, sua curva de histerese já apresenta uma deterioração das propriedades. Após o tratamento a 795°C, a amostra possui grãos grandes, da ordem de 100 nm. A interação de troca de curto alcance já não atinge todo o grão, estando restrita à região intergranular. A curva de histerese passa a apresentar degraus, caracterizando um material desacoplado.

A figura 3.24 traz difratogramas de raios X da amostra sem recozimento e após o tratamento a 660°C/40min. Na amostra sem tratamento, estão presentes os picos das fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\alpha\text{-Fe}$, indicando a cristalização parcial das amostras. O ângulo de 42° corresponde à reflexão de 100% da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. No difratograma da amostra sem tratamento, o pico neste ângulo apresenta uma intensidade muito superior à esperada, se comparada às demais reflexões desta fase. Esta intensidade excessiva pode ser atribuída tanto a uma orientação preferencial dos cristais de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, quanto à presença de fases metaestáveis. A fim de verificar a presença de fases metaestáveis realizamos medidas no analisador térmico diferencial que poderia detectar transições de fases magnéticas.

A figura 3.25 mostra a susceptibilidade relativa em função da temperatura da amostra sem tratamento durante o aquecimento e o resfriamento. A presença da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ foi detectada através de sua transição ferro-paramagnética a 380°C (Withanawasam *et al*, 1996). Os picos a $2\theta = 29^\circ, 61^\circ$ observados no difratograma de raios X da amostra não tratada poderiam estar associados também a esta fase, considerando alguma orientação preferencial. Na figura 3.25 estão presentes também as transições das fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\alpha\text{-Fe}$ a cerca de 307°C e 775°C, respectivamente.

Figura 3.24. Difratogramas de raios X da amostra $\text{Nd}_5\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ antes e após o recozimento a $660^\circ\text{C}/40\text{ min}$

Figura 3.25. Análise termomagnética da amostra $\text{Nd}_5\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ sob aquecimento e resfriamento

3.2.2.2. Propriedades Magnéticas em função da temperatura

Uma característica interessante a ser observada nos ímãs nanocristalinos é a dependência de suas propriedades magnéticas com a temperatura. Suas características são fortemente dependentes da interação de troca. A distância de troca (l_{ex}) é uma medida do alcance da interação de troca frente à energia de anisotropia (expressão 3.2).

$$l_{ex} \propto \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (3.2)$$

onde A é a constante de troca e K é a constante de anisotropia

A constante de anisotropia apresenta uma forte dependência com a temperatura, geralmente aumentando de valor à medida que a temperatura diminui. Este comportamento resulta em distâncias de troca menores a baixas temperaturas. A menor eficácia da interação de troca deve resultar em um desacoplamento entre as fases magnéticas, que compõem o ímã nanocristalino, o qual passa a apresentar curvas de histerese com diferentes concavidades no segundo e terceiro quadrantes.

O efeito da temperatura na amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ recozida a $660^\circ\text{C}/40\text{min}$ foi estudado através de curvas de histerese determinadas no sistema bobina supercondutora – MAV com um campo aplicado máximo de 70 kOe. O maior valor do campo aplicado forneceu valores de campo coercivo de 5,2 kOe e $M_R/M_s = 0,71$, a 300 K, os quais concordam com os valores da literatura (Liu *et al.*, 1994).

A figura 3.26 mostra curvas da susceptibilidade diferencial determinada através das curvas de desmagnetização para temperaturas entre 300 K e 4,2 K. A 300 K, a curva de susceptibilidade apresenta somente um pico bem definido, indicando um bom acoplamento entre as fases. À medida que a temperatura diminui, o campo coercivo da amostra aumenta, e o máximo de susceptibilidade desloca-se para valores mais intensos de campo. A partir de 200K, forma-se um novo máximo de susceptibilidade a baixos campo, indicando um desacoplamento entre as fases. O pico de maior intensidade desloca-se em direção a campos menores e, entre 150 K e 100 K, ocorre uma inversão das intensidades entre os máximos a altos (~ 10 kOe)

e baixos campos (~ 4 kOe). A partir de então, o máximo a campos altos tem sua intensidade cada vez mais reduzida.

Figura 3.26. Susceptibilidade diferencial da amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ para diferentes temperaturas

No caso dos ímãs nanocristalinos de NdFeB , o efeito do desacoplamento entre as fases não é muito claro, pois é mascarado pela transição de reorientação de spins que ocorre a cerca de 135 K e, que possui o mesmo efeito de um sistema de fases desacopladas na curva de histerese. A figura 3.27 traz curvas de histerese e da susceptibilidade diferencial de um ímã comercial, cuja fase principal é $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (MQ2) em duas temperaturas, a 300 K e 100 K, mostrando o efeito da transição de reorientação de spins.

As curvas de histerese da liga $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ a baixas temperaturas devem resultar, portanto, de um efeito combinado do desacoplamento entre as fases e a transição reorientação de spins.

Figura 3.27. Curvas de desmagnetização de uma amostra MQ2 a 300 K e 100 K

3.2.3. $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$

O interesse no estudo de ligas de praseodímio partiu da semelhança de suas propriedades estruturais e magnéticas em relação aos análogos à base de neodímio, com a vantagem das ligas de praseodímio não apresentarem a transição de reorientação de spins a 135 K. Dessa forma, teríamos melhores informações sobre o comportamento em função da temperatura das fases (2:14:1 + α -Fe), presentes no sistema em estudo.

Todas as amostras de praseodímio foram produzidas totalmente cristalizadas. Observamos que uma das amostras apresentava uma curva de histerese bastante regular no segundo quadrante, exceto por uma pequena quantidade de α -Fe desacoplado (figura 3.28), com propriedades magnéticas de $M_R/M_s = 0,76$ e campo coercivo de 6,33 kOe. Escolhemos esta amostra de praseodímio para dar continuidade ao estudo dos sistemas nanocristalinos.

Figura 3.28. Curva de histerese da amostra $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$

3.2.3.1. Propriedades magnéticas em função da temperatura

Curvas de histerese foram determinadas para a amostra $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ em temperaturas variando de 4,2 K a 300 K. Neste caso, a variação do grau de acoplamento foi claramente observada (figura 3.29). Este comportamento reflete o menor alcance da interação de troca a baixas temperaturas, em razão do aumento da constante de anisotropia, de acordo com a equação 3.2.

Figura 3.29. Curvas de histerese da amostra $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ em diferentes temperaturas

4. INTERAÇÕES MAGNÉTICAS

Em um sistema de partículas magnéticas podem ocorrer interações que favorecem a magnetização ou a desmagnetização do material. As interações magnetizantes estão relacionadas a movimentos coletivos, onde as partículas invertem a direção de sua magnetização de forma conjunta ao invés de individualmente. Certamente, as interações magnéticas de sistemas reais são bastante complexas e de difícil tratamento. Dependem da microestrutura física e magnética local em cada ponto do material. No entanto, algumas informações interessantes podem ser obtidas através da comparação de algumas propriedades em relação a um sistema ideal de partículas monodomínio, uniaxiais e não-interagentes.

As análises das interações magnéticas se fazem, geralmente, através da comparação de dois valores de remanência, a remanência isotérmica ($M_r(H_i)$) e a remanência desmagnetizante ($M_d(H_i)$), onde H_i é o campo interno dado pela expressão (2.1).

As remanências $M_r(H_i)$ e $M_d(H_i)$ são determinadas, conforme ilustra a figura 4.1. A determinação da remanência desmagnetizante parte do estado saturado onde o material é submetido a um campo suficientemente alto, no sentido positivo na figura 4.1. Este campo é levado a zero e um pequeno campo ($-H_i$), na direção oposta (negativo), é aplicado e removido. O valor da magnetização resultante deste ciclo corresponde a $M_d(H_i)$. Aplicando-se sucessivamente valores maiores de campo (H_d) até a saturação na direção oposta, é determinada uma curva da remanência desmagnetizante em função do campo H_i . A remanência isotérmica parte de um estado desmagnetizado. Um pequeno campo (H_i) é aplicado ao material e removido. A magnetização resultante deste ciclo corresponde à remanência isotérmica. Uma curva completa da remanência isotérmica é determinada, aplicando-se campos sucessivamente crescentes.

A figura 4.2 traz curvas típicas de $M_r(H_i)$ e $M_d(H_i)$ obtidas para a amostra híbrida com 40% de ferrite. A curva de $M_r(H_i)$ foi determinada após uma desmagnetização ac.

Figura 4.1. Remanência desmagnetizante e remanência isotérmica

Figura 4.2. Curvas da remanência desmagnetizante e da remanência isotérmica em função do campo. A curva $M_r(H)$ foi determinada após uma desmagnetização ac e a curva $M_d(H)$ foi espelhada para campos positivos

A análise das interações magnéticas, através das remanências desmagnetizantes e isotérmicas, parte do trabalho de Wohlfarth (1958), onde é proposta uma relação entre $M_r(H)$ e $M_d(H)$ para um sistema de partículas

monodomínio, uniaxiais e não-interagentes. Em um sistema com essas características, a magnetização remanente (M_R), após a saturação, corresponde às partículas orientadas segundo seu eixo de fácil magnetização, no sentido mais próximo ao sentido do campo de saturação (positivo) (figura 4.1). Um campo (H_i) em sentido oposto ao de saturação (negativo) provoca a inversão da magnetização das partículas com menor campo coercivo, resultando em uma remanência desmagnetizante:

$$M_d(H_i) = M_R - 2\Delta M \quad (4.1)$$

onde ΔM é a variação da magnetização devido à inversão das partículas com campo coercivo menor que H_i .

Um estado desmagnetizado (térmico ou sob corrente alternada ac) corresponde a partículas orientadas aleatoriamente segundo seu eixo de fácil magnetização, de forma a resultar em uma magnetização total igual a zero (figura 4.1). Ao submeter o sistema a um campo magnético, novamente as partículas com campo coercivo menor que H_i invertem a magnetização. A remanência isotérmica resultante é dada pela expressão:

$$M_r(H_i) = \Delta M \quad (4.2)$$

Em um sistema de partículas não-interagentes, considera-se que a variação na magnetização ΔM é a mesma tanto para determinar $M_r(H_i)$ e $M_d(H_i)$, uma vez que envolvem a mesma distribuição de partículas com campo coercivo menor que H_i . A relação de Wohlfarth resulta dessa igualdade e é dada pela expressão abaixo:

$$M_d(H_i) = M_R - 2M_r(H_i) \quad (4.3)$$

Considera-se que os desvios em relação à expressão acima, observados em materiais reais, decorrem das interações magnetizantes ou desmagnetizantes entre as partículas. Gaunt et al. (1986) sugerem que a expressão 4.3 também é válida para sistemas uniaxiais multidomínios, onde as paredes de domínio interagem com a mesma distribuição de sítios de aprisionamento durante os processos de magnetização e desmagnetização.

Existem diferentes métodos de análise do grau de desvio de $M_r(H)$ e $M_d(H)$ em relação à expressão de Wohlfarth que levam, em geral, a resultados semelhantes. No entanto, cada método ressalta aspectos diferentes das interações magnéticas. Utilizamos os gráficos de Henkel, gráficos δM e a distribuição de campos de inversão. Os resultados de cada método e mesmo a expressão de Wohlfarth pressupõem, geralmente, um estado desmagnetizado térmico ou sob corrente alternada (desmagnetização ac) para determinar a remanência isotérmica $M_r(H)$. Outras formas de desmagnetização são possíveis e levam a resultados bastante diferentes. A figura 4.3 traz um exemplo, mostrando as curvas $M_r(H)$ da amostra $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$, obtidas após a desmagnetização ac, dc^- e dc^+ . Na desmagnetização dc^- , o material, previamente saturado no sentido positivo, foi submetido a um campo no sentido negativo com intensidade suficiente para que ao se reduzir este campo a zero, a magnetização resultante no material seja zero. Na desmagnetização dc^+ , o material é saturado no sentido negativo e o campo desmagnetizante é aplicado no sentido positivo.

Figura 4.3. Curvas $M_r(H)$ após a desmagnetização dc^+ , dc^- e ac

Os resultados do estudo das interações magnéticas são apresentados, procurando ressaltar primeiro as diferenças entre a amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ e a amostra MQP-Q aglomerada. Seguem-se os resultados dos demais ímãs aglomerados.

4.1. GRÁFICOS DE HENKEL (HENKEL PLOTS) (Henkel, 1964)

Os gráficos de Henkel têm como eixos cartesianos $M_d(H)$ em função de $M_r(H)$. Uma representação normalmente adotada consiste em normalizar os valores $M_r(H)$ e $M_d(H)$ em relação à remanência M_R , determinada após a saturação do material.

De acordo com a expressão 4.3, no caso de um sistema de partículas não-interagentes, o gráfico de Henkel corresponde a uma reta de coeficiente angular igual a 2, denominada linha de Wohlfarth.

A figura 4.4 mostra os gráficos de Henkel das amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ e MQP-Q aglomerada. Pontos localizados acima da linha de Wohlfarth indicam a predominância de interações magnetizantes ($M_d(H) > M_R - 2 M_r(H)$) e pontos abaixo desta linha indicam interações desmagnetizantes ($M_d(H) < M_R - 2 M_r(H)$).

Figura 4.4. Gráficos de Henkel da amostra nanocristalina e da amostra aglomerada de MQP-Q

Em sistemas nanocristalinos como da amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$, acredita-se que existe uma forte interação de troca entre uma fase de alta permeabilidade e uma fase magneticamente dura. Num sistema idealizado, onde está presente somente

a interação de troca, não há histerese e não seria possível se definir os valores das remanências desmagnetizantes e isotérmicas. Se considerarmos a existência de contornos de grão e outros defeitos, o sistema passaria a apresentar histerese. No caso de uma fraca anisotropia uniaxial, seria possível atribuir as remanências isotérmicas aos mesmos defeitos (sítios de aprisionamento), que originariam uma remanência desmagnetizante. Este sistema seria semelhante ao apontado por Gaunt *et al.*, onde a expressão 4.3 (determinada para um sistema de partículas não-interagentes) seria válida. Davies (1996) aponta a possibilidade de uma redução significativa da anisotropia nos ímãs nanocristalinos, de forma semelhante ao observado em ligas nanocristalinas de alta permeabilidade.

A amostra nanocristalina de $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ apresenta um comportamento muito próximo à linha de Wohlfarth até cerca de $M_r(H_c)/M_R = 0,4$. Após este ponto, passam a predominar os efeitos desmagnetizantes. Certamente, em sistemas reais, a aproximação a um estado saturado ocorre sob fortes interações desmagnetizantes. Gráficos de Henkel semelhantes foram obtidos por Liu *et al.*, (1994a), em outros sistemas nanocristalinos (Cornejo, 1998 e Murakami, 1999) e também, na amostra de praseodímio desta tese.

Uma variação significativa é observada com a adição do aglomerante que leva à supressão das interações magnetizantes, resultando na curva totalmente abaixo da linha de Wohlfarth para a amostra MQP-Q aglomerada. Em cada pedaço de fita, espera-se a predominância da interação de troca. No entanto, cada lasca está sujeita ao campo dipolar originado por todas as demais partículas. Nesta amostra, a somatória das interações entre as partículas leva à predominância de efeitos desmagnetizantes.

O gráfico de Henkel da amostra aglomerada de ferrite apresenta uma predominância de efeitos magnetizantes (figura 4.5). Este efeito tem sido observado, usualmente, em sistemas com alguma orientação preferencial, como o sistema SmCo_5 (Cornejo, 1998). Esta anisotropia leva a efeitos coletivos de inversão da magnetização, refletindo a predominância de efeitos magnetizantes. A figura 4.5 traz também o gráfico de Henkel de uma amostra de ferrite sinterizada isotrópica (dados obtidos por R.K. Murakami). Uma predominância de efeitos magnetizantes muito superior à determinada para a amostra anisotrópica aglomerada é observada. Acreditamos que a predominância de efeitos magnetizantes seja conseqüência da característica inerente das partículas de

ferrite de se aglomerarem com uma orientação preferencial, conforme observado na seção 1.1.2.

Figura 4.5. Gráficos de Henkel de uma amostra de ferrite aglomerada anisotrópica e de uma ferrite sinterizada isotrópica

A adição de MQP-Q na ferrite leva à redução dos efeitos magnetizantes, como se observa na figura 4.6, onde são apresentados os gráficos de Henkel das amostras híbridas. Estão presentes interações magnetizantes a baixos valores de campo e interações desmagnetizantes a campos mais altos. À medida que a porcentagem de pó isotrópico de MQP-Q aumenta, as interações magnetizantes tornam-se menos significativas e, no caso limite de 100% MQP-Q, estão presentes somente as interações desmagnetizantes.

Figura 4.6. Gráfico de Henkel das amostras híbridas

3.3.2. GRÁFICOS δM (Kelly *et al.*, 1989; Mayo *et al.*, 1991)

Os gráficos δM trazem informações semelhantes aos gráficos de Henkel, procurando ressaltar os desvios de $M_d(H_i)$ e $M_r(H_i)$ em relação à linha de Wohlfarth em função do campo H_i .

$$\delta M(H_i) = \frac{M_d(H_i)}{M_R} - 1 + 2 \frac{M_r(H_i)}{M_R} \quad (4.4)$$

Para um sistema de partículas não-interagentes, δM corresponde a uma linha passando por zero.

A figura 4.7 mostra o gráfico δM da amostra de MQP-Q juntamente com a curva determinada para a amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$. Conforme já observado com o gráfico de Henkel, a amostra 100% MQP-Q apresenta somente efeitos desmagnetizantes. As interações magnetizantes na amostra nanocristalina concentram-se em campos menores que 5 kOe, um valor próximo ao campo

coercivo da amostra. A partir deste ponto, predominam as interações desmagnetizantes que possuem intensidade um pouco superior à da amostra MQP-Q aglomerada, ocorrendo em campos de 7 kOe. Aqui, novamente pode-se observar a supressão das interações magnetizantes com a separação das partículas MQP-Q pelo aglomerante.

Figura 4.7. Gráfico δM das amostras $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ e do ímã aglomerado de MQP-Q

Na figura 4.8 estão as curvas δM dos ímãs aglomerados com 100%, 80%, 60% e 40% de ferrite. É possível observar-se que a amostra de ferrite possui a maior intensidade das interações magnetizantes ($\sim 0,3$). O ponto de intersecção das curvas com a linha $\delta M = 0$ é geralmente próximo ao campo coercivo (tabela 3.3), exceto para a amostra com 40% ferrite (60% MQP-Q), que atinge $\delta M = 0$ em campos mais baixos, a cerca de 3 kOe.

Figura 4.8. Gráficos δM das amostras híbridas e da amostra 100% ferrite

É possível correlacionar os gráficos δM com o gráfico das áreas internas aos ciclos menores de recuo (figura 3.13). Os picos indicativos de interações magnetizantes, observados na figura 4.8 acima, e os valores máximos das áreas internas aos ciclos menores de recuo obtidos no segundo quadrante (figura 3.13), são coincidentes. Isto sugere que, no caso das amostras com maior porcentagem de ferrite, a área dos ciclos menores entre 2 e 4 kOe pode ser atribuída à interação magnetizante entre as partículas. À medida que a ferrite é substituída pelo MQP-Q, os ciclos menores passam a adquirir uma abertura praticamente constante, com uma área interna que aumenta em função do campo H_d . Curiosamente, a abertura dos ciclos menores para altos campos nas amostras com maior quantidade de MQP-Q e na amostra nanocristalina parece estar associada às interações desmagnetizantes.

As curvas δM determinadas para as amostras híbridas e 100% ferrite (figura 4.8) assemelham-se às curvas determinadas por Tomka *et al.* (1995) em ímãs aglomerados de NdFeB (MQP-B), com diferentes valores de fração volumétrica (figura 1.12). Porém, nenhum dos casos apresenta o comportamento observado na amostra 100% MQP-Q, onde estão presentes somente interações desmagnetizantes.

4.3. DISTRIBUIÇÃO DOS CAMPOS DE INVERSÃO (Switching field distribution - SFD) (Cornejo, 1998; Bissell *et al.*, 1989; Kelly *et al.*, 1989)

No caso ideal de um sistema de partículas não-interagentes, os valores de remanência $M_d(H_i)$ e $M_r(H_i)$ estão relacionados com o número de partículas que invertem a magnetização em um campo H_i . Assim sendo, poderiam ser relacionados à distribuição de campos coercivos do material. Nesta distribuição, o número $dM_r = \rho(h_c)dh_c$ representa a contribuição à magnetização remanente das partículas do sistema com campo coercivo entre h_c e $h_c + dh_c$. A magnetização remanente de um sistema inicialmente desmagnetizado ac pode ser determinada por:

$$M_r(H_i) = \int_0^{H_i} \rho(h_c) dh_c \quad (4.5)$$

Para um campo com intensidade suficiente para saturar a amostra, a expressão 4.5 resulta na magnetização remanente (M_R) do material:

$$M_R = M_r(\infty) = \int_0^{\infty} \rho(h_c) dh_c \quad (4.6)$$

e por esta razão, a remanência M_R é, muitas vezes, chamada remanência infinita.

A distribuição de campos de inversão pode ser determinada, derivando-se uma curva $M_r(H_i)$.

$$\rho_r(h_c) = \frac{dM_r}{dH_i} \quad (4.7)$$

Para um sistema de partículas não-interagentes, a derivada da expressão de Wohlfarth mostra que a distribuição de campos coercivos pode ser determinada também pela curva $M_d(H_i)$:

$$\rho_r = \frac{dM_r}{dH_i} = -\frac{1}{2} \underbrace{\frac{dM_d}{dH_i}}_{\rho_d} \quad (4.8)$$

Espera-se, portanto, que para um sistema de partículas monodomínio não-interagentes, as duas curvas diferenciais (ρ_r e ρ_d) tenham valores máximos em um mesmo valor de campo H_i , com larguras semelhantes e com intensidades que diferem de um fator 2.

As interações entre partículas trazem diferenças entre as duas curvas diferenciais, fornecendo duas distribuições de campo de inversão distintas (ρ_d e ρ_r). Portanto, a análise das curvas ρ_d e ρ_r pode fornecer informações sobre as interações magnéticas.

As distribuições de campo coercivo determinadas para as amostras aglomeradas estão na figura 4.9. Nesta figura, M_d e M_r foram normalizadas pelo valor da magnetização remanente M_{R_i} obtida após a saturação do material, sendo representadas por m_d e m_r . As amostras aglomeradas consistem em uma coleção de partículas separadas por um polímero. As interações predominantes são de caráter dipolar, de longo alcance, mas de baixa intensidade, devido à separação entre as partículas imposta pela presença do polímero. Espera-se que estas amostras aproximem-se bastante do caso ideal de partículas não-interagentes. A figura mostra que os sistemas aglomerados apresentam ρ_d e ρ_r centrados em campos bastante próximos. No entanto, a largura das distribuições ρ_r são maiores e a razão entre os valores máximos aumentam à medida que aumenta a porcentagem de ferrite. O comportamento esperado para um sistema não-interagente é melhor seguido pela amostra aglomerada de MQP-Q.

Figura 4.9. Funções de distribuição de campos de inversão dos ímãs aglomerados

A tabela 4.1 apresenta os resultados numericamente. As relações entre amplitudes de pico das distribuições de campo de inversão ($\rho_d^{pico}/\rho_r^{pico}$) superam o valor 2, esperado para um sistema não-interagente, sendo o maior valor correspondente à amostra de ferrite. Observam-se, no entanto, os valores de campo, onde ocorrem os picos (H_d^{pico} e H_r^{pico}), que são muito próximos entre si para uma mesma amostra, variando entre 3,5 a 5,1 kOe. A largura ΔH_d^{pico} é sempre menor (2,4 kOe a 3,4 kOe) comparada a ΔH_r^{pico} (2,5 kOe a 4,3 kOe).

Tabela 4.1. Propriedades das distribuições de campo de inversão das amostras aglomeradas

Amostra	$\rho_d^{pico}/\rho_r^{pico}$	H_d^{pico} (kOe)	H_r^{pico} (kOe)	ΔH_d^{pico} (kOe)	ΔH_r^{pico} (kOe)
100% ferrite	2,96	3,5	3,4	2,4	2,5
80% ferrite	2,86	3,8	4,0	2,7	4,0
60% ferrite	2,83	4,9	5,2	2,9	4,0
40% ferrite	2,88	4,2	4,3	3,4	4,3
100% MQP-Q	2,68	5,1	4,8	3,4	4,1

A amostra nanocristalina apresentou funções de distribuição semelhantes às da amostra de ferrite aglomerada, com uma razão entre as amplitudes de 3, H_d^{pico} e H_r^{pico} próximos ao valor do campo coercivo a 5 kOe e larguras de $\Delta H_d^{pico} = 2,2$ kOe e $\Delta H_r^{pico} = 3,5$ kOe (figura 4.10). Estes resultados contrastam com o comportamento observado por Lewis *et al.* (1997) em amostras nanocristalinas de NdFeB. Foi relatada uma relação entre as amplitudes de 50 vezes e para as larguras dos picos, a relação observada foi de 10 vezes.

Figura 4.10. Funções de distribuição de campos de inversão da amostra Nd₉Fe₈₅B₆

As análises das interações magnéticas mostram que apesar dos ímãs aglomerados consistirem em um sistema de partículas isoladas, as partículas de ferrite funcionam como um elo de ligação entre as lascas de MQP-Q, possibilitando processos coletivos de inversão da magnetização, o que caracteriza um processo magnetizante. Este fato é evidenciado através das imagens da figura 4.11 correspondentes a uma porção de ferrite da amostra com 80% ferrite. A imagem à esquerda foi obtida por microscopia de força atômica, no modo "tapping", enquanto que a imagem à direita corresponde à mesma região caracterizada por microscopia de força magnética. Na região central da imagem de MFA, observa-se um grão de ferrite com cerca de 2 μm . A imagem de MFM mostra um mapeamento dos campos emergentes, indicando que neste grão estão presentes dois domínios. A região escura engloba os grãos menores vizinhos, indicando que, aí, os campos emergentes possuem a mesma orientação do grão de referência. Essa configuração, onde a estrutura física dos grãos não coincide com a estrutura magnética, caracteriza os domínios de interação, um fenômeno coletivo que depende da anisotropia, do tamanho de grão, da interação de troca (Rave *et al.*, 1996). No caso da amostra 100% MQP-Q, a ausência de partículas de ferrite impede essa "comunicação" entre as lascas de fitas, que se comportam como partículas isoladas, sujeitas apenas à interação dipolar.

Figura 4.11. Imagens de MFA e MFM da amostra com 80% ferrite

Ressaltamos o fato interessante da amostra de MQP-Q apresentar o comportamento mais próximo ao de um sistema de partículas não-interagentes. As partículas deste pó possuem dimensões da ordem de micrômetros, cada partícula consistindo em um compósito de material magneticamente duro e mole. Embora os ciclos menores indiquem uma alta permeabilidade de recuo, característico das ligas nanocristalinas com as fases dura e mole acopladas por troca, na análise das interações magnéticas parece predominar a interação dipolar entre as partículas micrométricas separadas pelo aglomerante.

A determinação das funções de distribuição dos campo de inversão, conforme realizada até este ponto, pressupõe que, durante um ciclo de recuo, as variações da magnetização sejam originárias somente de processos reversíveis. No caso de partículas não-interagentes, corresponderiam apenas a um alinhamento dos momentos magnéticos na direção de seu eixo de fácil magnetização, quando o campo é reduzido a zero. Por esta razão, os valores $M_d(H)$ e $M_r(H)$ são geralmente denominados componentes irreversíveis da magnetização. Certamente, em materiais reais, o ciclo de recuo não envolve somente processos reversíveis, pois a interação dipolar, de longo alcance, é sempre presente e, mesmo em sistemas aglomerados, pode originar processos irreversíveis.

Trataremos esta discussão no próximo capítulo, seguindo os dois métodos que procuram separar os componentes da magnetização.

5. COMPONENTES REVERSÍVEL E IRREVERSÍVEL DA MAGNETIZAÇÃO

O processo de magnetização de um material ferromagnético pode ocorrer com dissipação de energia (processos irreversíveis) ou sem nenhuma perda energética (processos reversíveis). Os processos irreversíveis correspondem a transições entre estados metaestáveis, que podem ser sobrepujados somente através do campo aplicado ou por ativação térmica. São, em geral, associados à dissipação de energia, devido ao movimento de paredes de domínios ou à inversão da magnetização de partículas monodomínio. Os processos reversíveis envolvem rotações e translações reversíveis, que ocorrem dentro de um mesmo poço de potencial e não envolvem perda energética. Os processos reversíveis e irreversíveis ocorrem simultaneamente durante o processo de magnetização e uma prática comum consiste em associar a esses processos uma magnetização reversível (M_{rev}) e uma magnetização irreversível (M_{irr}). A magnetização total M é resultante da soma de M_{rev} e M_{irr} .

Experimentalmente, no entanto, existem dificuldades em se determinar cada componente devido à concomitância dos processos reversíveis e irreversíveis, sendo a magnetização total, o único valor mensurável com exatidão. Existem dois métodos utilizados tradicionalmente para determinar as parcelas reversível e irreversível denominados: método DCD – IRM e método da susceptibilidade reversível. Cada método assume condições idealizadas que, nem sempre, são satisfeitas pelos sistemas reais. No entanto, são utilizados para a caracterização de diferentes tipos de ímãs, independentemente das restrições implícitas em cada procedimento.

Alguns modelos fenomenológicos têm sido usados para descrever a separação das parcelas da magnetização. Baseiam-se normalmente no modelo de Preisach (Mayergoyz, 1991, Preisach, 1935), onde a histerese macroscópica é descrita como a integral sobre uma distribuição de curvas de histerese elementares de formato retangular. A aplicação destas técnicas, no entanto, tem sido objeto de discussões, pois embora o modelo de Preisach apresente uma boa descrição dos processos irreversíveis (representados pelos saltos instantâneos de inversão nos ciclos elementares), não fornece uma forma de tratamento única e adequada para a magnetização reversível (Bertotti *et al.*, 1994). A preocupação

em modelar o processo de magnetização através destes modelos não se restringe somente aos ímãs, mas também em mídias de gravação e em materiais de alta permeabilidade. Em cada tipo de material, os estudiosos desta área procuram utilizar variantes do modelo de Preisach e desenvolver modelos para descrever corretamente a parcela reversível.

O modelo de histerese móvel completo assume que as parcelas reversível e irreversível da magnetização são independentes entre si. Neste modelo, considera-se que a magnetização reversível é nula, a campo aplicado nulo. Seus resultados têm sido usados para descrever o processo de magnetização em sistemas de gravação magnética (Vajda *et al.*, 1992; Vajda, Della Torre, 1993). No entanto, Benda e Bydzovský (1996) observaram que as considerações adotadas por Vajda *et al.* não descrevem corretamente a magnetização reversível em materiais de alta permeabilidade, cujos processos reversíveis representam uma parcela importante no processo de magnetização. Neste caso, é sugerida a aplicação do modelo móvel de Preisach, que utiliza a representação de um ciclo de histerese em termos de um campo efetivo ($H_{ef} = H_a + kM$). Esta forma de tratamento assume uma dependência entre as parcelas reversível e irreversível, de acordo com a tendência dos métodos experimentais, que têm incluído em suas análises a concomitância entre os processos reversíveis e irreversíveis. O modelo móvel de Preisach tem sido aplicado também em ímãs (Cornejo, Missell, 1998), mostrando-se eficiente na representação da curva de histerese desses materiais.

Tendo em vista as atuais discussões sobre os componentes da magnetização, procuramos, neste capítulo, comparar pela primeira vez os métodos experimentais de separação das parcelas reversível e irreversível. Os métodos foram aplicados aos ímãs aglomerados e ao material nanocristalino para avaliar as variações, que podem ocorrer ao utilizar um método ou outro na determinação da susceptibilidade irreversível, uma grandeza utilizada em diferentes formas de caracterização de materiais magnéticos, como as interações magnéticas e a viscosidade magnética. Serão apresentadas também algumas considerações do modelo móvel de Preisach sobre as parcelas da magnetização dos sistemas estudados neste trabalho.

5.1. MÉTODO DCD E IRM

Este método trata a remanência de desmagnetização (DC Demagnetization - DCD) e a remanência isotérmica (Isothermal Remanence - IRM) como a parcela irreversível da magnetização na curva de desmagnetização e na curva de magnetização, respectivamente. Baseia-se no sistema idealizado de partículas monodomínio, não-interagentes e com anisotropia uniaxial, uma situação em que não ocorrem processos irreversíveis durante os ciclos menores de recuo. Estes ciclos são totalmente reversíveis e, portanto, não possuem área interna. A magnetização reversível é determinada pela diferença entre a magnetização total do ciclo de histerese maior e o valor da remanência (de desmagnetização ou isotérmica), conforme ilustrado na figura 5.1.

Figura 5.1. Magnetização reversível e irreversível segundo a definição DCD - IRM

Este conceito de parcelas reversível e irreversível da magnetização tem sido aplicado a diversos sistemas magnéticos, em particular, a sistemas de gravação magnética. Nestes estudos, no entanto, é dada grande atenção à parcela irreversível, pois, idealmente, ela fornece as informações sobre a distribuição de campos de inversão, as curvas δM e os gráficos de Henkel. Praticamente não se faz menção à parcela reversível.

A discussão das parcelas da magnetização segundo este conceito, aplicada a ímãs, tem se acentuado nos últimos anos, motivada pela observação de um comportamento inesperado da parcela reversível. O conceito de uma parcela reversível induz à idéia de uma curva $M_{rev} \times H_i$ crescente com $M_{rev} = 0$ para campo nulo. Utilizamos nossos dados para ilustrar o comportamento que tem sido observado. A figura 5.2 mostra a parcela reversível da magnetização do ímã de ferrite e do ímã nanocristalino $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$, obtida segundo a definição DCD – IRM. Um aspecto interessante dessas curvas é o próprio caráter não reversível, observado também em todas as outras amostras (figura 5.3). Nas amostras com maior porcentagem de ferrite e na amostra nanocristalina, são observados também picos tanto na curva de magnetização como na curva de desmagnetização.

Figura 5.2. Magnetização reversível segundo a definição DCD – IRM da amostra aglomerada 100% ferrite e da amostra nanocristalina

Estudos recentes (Crew *et al.*, 1996; Cammarano *et al.*, 1996) têm atribuído o comportamento histerético a uma dependência da magnetização reversível em relação à configuração de domínios do sistema representada pela magnetização

irreversível. É proposta a expressão 5.1, que descreve a magnetização reversível como função do campo interno e da parcela irreversível:

$$dM_{rev} = \chi'_{rev} dH_i + \eta dM_{irr} \quad (5.1)$$

onde χ'_{rev} é a susceptibilidade reversível intrínseca dada por:

$$\chi'_{rev} = \left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}} \quad (5.2)$$

η representa a dependência da magnetização reversível em relação à magnetização irreversível:

$$\eta = \left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial M_{irr}} \right)_{H_i} \quad (5.3)$$

Figura 5.3. Magnetização reversível em função do campo interno segundo a definição DCD – IRM das amostras híbridas e 100% MQP-Q

Esta nova formulação implica em que se a parcela irreversível apresentar um comportamento histerético, a parcela reversível também pode apresentar uma histerese.

Conforme mencionamos anteriormente, os conceitos de parcela reversível e irreversível, segundo este método, partem de um sistema idealizado de partículas não-interagentes, de forma que o comportamento histerético da parcela reversível poderia ser atribuído às interações entre as partículas. Crew *et al.* (1996) simularam as parcelas da magnetização de um sistema de partículas não-interagentes (tipo Stoner-Wohlfarth), utilizando uma representação que possibilitava a definição das parcelas reversível e irreversível em termos de funções de distribuição das orientações e dos volumes das partículas. A figura 5.4 mostra a separação das parcelas obtidas através da simulação. Observa-se um valor máximo na magnetização reversível próximo ao valor do campo coercivo, semelhante ao observado experimentalmente nas amostras da figura 5.2. Crew *et al.* ressaltam que este comportamento resulta do termo η da nova definição da magnetização reversível.

Figura 5.4. Parcelas da magnetização de um sistema de partículas não-interagentes (Crew *et al.*, 1996)

Embora o conceito de reversível e irreversível tenha partido de um sistema idealizado, o método DCD – IRM tem sido aplicado a diversos ímãs convencionais de SmCo e NdFeB (Crew *et al.*, 1999) e, inclusive, em ímãs nanocristalinos (Lewis *et al.*, 1997). Crew e Cammarano apontam uma restrição à aplicação deste método a sistemas nanocristalinos devido à grande área interna aos ciclos de recuo, característica desses materiais. Acredita-se que esta área esteja relacionada com a ocorrência de processos irreversíveis durante o ciclo de recuo, o que levaria a uma determinação incorreta das parcelas da magnetização, segundo a definição DCD - IRM. Observa-se, no entanto, que ímãs convencionais de SmCo (Cornejo *et al.*, 1996) e mesmo o ímã de ferrite aglomerado, cujos resultados mostramos neste trabalho, apresentam uma pequena área interna devido às interações entre as partículas que ocorrem em sistemas magnéticos reais. Por outro lado, foram observados sistemas nanocristalinos, cuja área interna é praticamente nula (Cornejo, 1998). Estes resultados retratam a complexidade de sistemas magnéticos reais frente ao sistema idealizado de partículas não-interagentes, de forma que as propriedades observadas no sistema ideal em princípio, não se estendem aos sistemas reais. Feutrill *et al.* (1996), em estudos do sistema nanocristalino $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2/\alpha\text{-Fe}$, sugerem a denominação de "magnetização recuperada" à parcela reversível obtida pelo método DCD – IRM.

Apesar das dificuldades mencionadas, a aplicação do método DCD – IRM traz algumas informações sobre as amostras deste trabalho. Uma comparação da magnitude das parcelas reversíveis (recuperadas) mostra que o ímã de ferrite aglomerado possui os menores valores ($\sim 0,07M_R$). A parcela reversível aumenta para os ímãs híbridos em função da quantidade de pó MQP-Q, atingindo valores da ordem de $0,5M_R$ para o ímã 100% MQP-Q. O ímã nanocristalino $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ apresenta valores um pouco menores que a amostra 100% MQP-Q, em torno de $0,4M_R$. O pequeno pico observado na parcela reversível da liga nanocristalina parece ser comum a esse tipo de amostra, tendo sido observado também por Lewis *et al.* (1997) em um sistema $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ e por Feutrill *et al.* (1996) em $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2/\alpha\text{-Fe}$.

5.2. MÉTODO DA SUSCEPTIBILIDADE REVERSÍVEL

Uma medida de viscosidade magnética envolve o registro da variação da magnetização de uma amostra ao longo do tempo sob a influência de um campo magnético constante. Acredita-se que a variação da magnetização durante esta medida possa ser atribuída à ativação térmica de processos irreversíveis. Após a medida de viscosidade, se for traçado um pequeno ciclo de recuo ($\Delta H_i \sim 100$ Oe – 200 Oe), a variação da magnetização neste ciclo será somente devido a processos reversíveis. A inclinação média deste ciclo fornece, portanto, a susceptibilidade reversível (figura 5.5) (Givord *et al.*, 1987). Valores da susceptibilidade reversível podem ser determinados tanto na curva de desmagnetização como na curva de magnetização inicial.

Figura 5.5. Determinação da susceptibilidade reversível

A figura 5.6 traz um exemplo de uma curva da susceptibilidade reversível ao longo da curva de magnetização e de desmagnetização da amostra híbrida com 40% ferrite e 60% MQP-Q. A magnetização reversível, conforme este método, é determinada pela integração da curva $\chi'_{rev}(H_i)$. Este procedimento traz implícitos algumas suposições sobre a parcela reversível:

1. O método assume que a susceptibilidade reversível e, conseqüentemente, a magnetização reversível são uma função direta do campo interno. Uma vez

que χ'_{rev} não assume valores negativos, a magnetização reversível é uma função monotonicamente crescente de H_i . Este conceito da parcela reversível tem sido revisto atualmente, pois conforme mencionado na seção 5.1, têm sido observados comportamentos de $M_{rev}(H_i)$ diferentes ao previsto por este método, inclusive em simulações de um sistema de partículas não-interagentes.

2. Uma consequência da forma da curva de susceptibilidade, como a ilustra a figura 5.6, é o comportamento histerético da magnetização reversível resultante da integração. Na histerese da parcela reversível, podem ser definidos um valor de campo coercivo (H_{crev}), correspondente ao valor máximo da susceptibilidade, e uma magnetização remanente (M_{Rrev}), resultante da integração de curva $\chi'_{rev}(H_i)$ entre zero e H_{crev} . Um conceito no geral aceito para a magnetização reversível é que seu valor deve ser zero sob campo aplicado nulo. Este conceito é coerente se analisado pelo método DCD – IRM. No entanto, contradiz o método da susceptibilidade reversível.

Figura 5.6. Susceptibilidade reversível em função do campo interno

O método da susceptibilidade reversível tem sido empregado no estudo da viscosidade magnética de diversos sistemas magnéticos (Givord *et al.*, 1987;

David, Givord, 1999). Nos trabalhos mais recentes, no entanto, são notadas algumas dificuldades na determinação da parcela reversível em sistemas nanocristalinos, segundo o tratamento originalmente adotado por Givord *et al.* (1987). Cabe lembrar que a determinação da magnetização reversível, conforme este método, assume que o pequeno ciclo de recuo (figura 5.5) para determinar χ'_{rev} seja devido somente a processos reversíveis. Embora seja um ciclo bastante pequeno, uma variação do campo interno leva à ativação de processos irreversíveis, como se pode observar pela área envolvida pelo pequeno ciclo menor.

5.3. COMPONENTES DA MAGNETIZAÇÃO PELO MÉTODO χ'_{rev} MODIFICADO

Cornejo e Missell (1998) estudaram processos reversíveis em amostras nanocristalinas, reunindo o conceito de uma dependência entre as parcelas reversível e irreversível ao método da susceptibilidade reversível. Foram introduzidas algumas modificações no método χ'_{rev} , baseadas nos conceitos envolvidos no modelo fenomenológico de histerese de Preisach. Foi sugerido um método para determinar o parâmetro η experimentalmente.

Na definição do parâmetro η (equação 5.3) estão envolvidas as grandezas M_{rev} , M_{irr} e H_i . Escrevendo η como função de M_{irr} e H_i ($\eta(M_{irr}, H_i)$), foi obtida uma relação simples entre este parâmetro e a susceptibilidade reversível (Cornejo, Missell (1998)):

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{d\chi'_{rev}}{\chi'_{rev}} \quad (5.6)$$

de onde se obtém que η e χ'_{rev} são proporcionais:

$$\eta = \left(\frac{\eta_0}{\chi'_{rev_0}} \right) \chi'_{rev} \quad (5.7)$$

onde $\left(\frac{\eta_0}{\chi'_{rev_0}} \right)$ é uma constante de integração.

Os parâmetros χ'_{revo} e η_0 correspondem a valores sob campo interno nulo. χ'_{revo} pode ser determinado pela curva da susceptibilidade, conforme indicado na figura 5.6. Uma estimativa de η_0 pode ser obtida através desta mesma curva, a partir da própria definição de η (expressão 5.8):

$$\eta(H_i = 0) = \eta_0 \cong \left(\frac{\Delta M_{rev}}{\Delta M_{irr}} \right)_{H_i=0} \cong \frac{M_{Rrev}}{M_R - M_{Rrev}} \quad (5.8)$$

onde M_R é a remanência da magnetização total após prévia saturação e M_{Rrev} é a remanência da parcela reversível.

Com os valores χ'_{revo} e η_0 , valores de η ao longo de toda a curva de histerese podem ser obtidos com a expressão 5.7, utilizando os dados de χ'_{rev} . A partir dos valores de χ'_{rev} e η , a magnetização reversível pode ser determinada através da integração da expressão 5.1 como:

$$M_{rev}(H_i) = \int \left(\chi'_{rev} + \frac{\eta_0}{\chi'_{revo}} \chi'_{rev} \chi'_{irr} \right) dH_i \quad (5.9)$$

Como consequência do parâmetro η , a susceptibilidade irreversível da equação acima passa a apresentar uma dependência em relação a esse parâmetro, segundo a equação 5.10:

$$\chi'_{irr} = \frac{\chi'_{tot} - \chi'_{rev}}{1 + \eta} \quad (5.10)$$

A magnetização irreversível pode ser determinada através da integração sobre o campo interno da expressão 5.10 ou através da diferença entre a magnetização total e a magnetização reversível determinada por 5.9.

A figura 5.7 mostra o integrando da expressão 5.9 em função do campo interno da amostra 40% ferrite da figura 5.6, onde podem-se verificar as alterações em função da inclusão do parâmetro η . Ocorrem variações na curvatura no integrando relativo à magnetização inicial que, no entanto, mantêm valores da mesma ordem de grandeza que a curva da susceptibilidade reversível. A curva de

desmagnetização tem a amplitude dobrada no integrando da expressão 5.9 e segue apresentando somente um pico, indicando um campo coercivo para a parcela reversível.

Figura 5.7. Susceptibilidade reversível da amostra 40% ferrite, corrigida pelo fator η em função do campo interno

Nas figuras 5.8 e 5.9 estão a magnetização total e suas parcelas reversível e irreversível determinadas segundo o método descrito acima. Apresentamos em separado os resultados da amostra 100% ferrite e $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ para melhor visualização (figura 5.8).

Observa-se que, em todas as amostras, a parcela reversível apresenta um comportamento histerético, sendo possível se definir um campo coercivo (H_{crev}) e um valor de magnetização remanente (M_{Rrev}). A parcela irreversível da amostra 100% ferrite engloba 88% da magnetização total, resultando em uma parcela reversível bastante pequena. Em conformidade com os dados obtidos através do método DCD – IRM, a parcela reversível aumenta à medida que a porcentagem de pó MQP-Q é acrescentada nos ímãs híbridos. Na amostra 100% MQP-Q e na liga nanocristalina, a magnetização reversível e irreversível contribuem cada qual com cerca de 50% da magnetização total.

Figura 5.8. Magnetização total, magnetização reversível e irreversível em função do campo das amostras 100% ferrite e nanocristalina

Conforme mencionamos anteriormente, modelos fenomenológicos têm procurado descrever as parcelas da magnetização, utilizando variações do modelo de Preisach. Entre as propostas apresentadas, o modelo de histerese móvel traz características interessantes que se ajustam aos problemas observados experimentalmente. Assume uma dependência entre M_{rev} e M_{irr} , em acordo com a expressão proposta pelo grupo australiano, além de prever o comportamento histerético da parcela reversível (Bertotti, 1994, Benda, 1996). No que se segue, apresentamos uma descrição das considerações do modelo móvel de Preisach sobre a parcela reversível.

Figura 5.9. Magnetização total, magnetização reversível e irreversível em função do campo das amostras híbridas e 100% MQP-Q

5.4. CONSIDERAÇÕES DO MODELO MÓVEL DE PREISACH SOBRE M_{rev}

O modelo de Preisach (Mayergoyz, 1991) aplicado a um sistema magnético considera que o material possa ser representado por um conjunto de entidades elementares caracterizadas por ciclos de histerese retangulares (figura 5.10). Essas entidades podem ser caracterizadas pelos campos de chaveamento α e β

ou em termos do campo coercivo (h_c) e do campo de interação da entidade com a desordem estrutural do material (h_u). Os vários campos estão relacionados por:

$$h_c = \frac{\alpha - \beta}{2} \quad h_u = \frac{\alpha + \beta}{2} \quad (5.11)$$

Figura 5.10. Ciclo de histerese de uma entidade elementar do modelo de Preisach

Cada entidade elementar pode se encontrar em dois estados com $m = +1$, para campos maiores que α , e $m = -1$, para campos menores que β .

Este conjunto de entidades elementares pode ser representado por uma função de distribuição $p(h_c, h_u)$, de forma que a magnetização possa ser determinada pela integral dessa distribuição sobre os campos h_c e h_u (Bertotti, 1996; Cornejo, Missell, 1998):

$$M(L) = 2M_s \int_0^\infty dh_c \int_0^{L/h_c} dh_u p(h_c, h_u) \quad (5.12)$$

onde L determina o estado magnético do sistema, conforme descrevemos abaixo.

A magnetização do sistema depende do estado de cada entidade magnética, se no estado $+1$ ou no estado -1 , o que por sua vez depende da história anterior do material. Esta informação está implícita nos limites de integração da expressão 5.12, que é melhor visualizada através do plano de Preisach (figuras 5.11 a, b, c, d). Este plano representa todos os possíveis valores

de h_c e h_u , estando limitados pelos valores α_0 e β_0 , o maior valor de α e o menor valor de β da figura 5.10, respectivamente. Um estado saturado negativo corresponde a um campo aplicado menor que β_0 , com todas as entidades no estado -1 (figura 5.11a). A partir desta situação, um incremento no campo até um valor H_1 provoca a inversão da magnetização das entidades com valores de α menores que H_1 para $m = +1$. O plano de Preisach divide-se em duas regiões denominadas S^+ , correspondente às entidades que respondem com $m = +1$ e S^- com resposta $m = -1$ (figura 5.11b). A redução do campo para um valor H_2 faz com que as partículas com β menor que H_2 retornem ao estado com $m = -1$ (figura 5.11c). A linha limite que se forma separando as regiões S^+ e S^- é o registro da história do sistema (figura 5.11d). Esta linha (L) registra valores extremos de campo a que foi submetido o sistema, determinando o valor da magnetização. Em particular, L pode ser expresso utilizando a notação em termos de h_c e h_u : $h_u = L(h_c)$. O ponto $L(0)$ corresponde ao último valor de campo atingido, ou seja, $L(0) = H$.

Figura 5.11. Plano de Preisach em diferentes configurações: a) saturação negativa, b) sob um campo H_1 , c) sob um campo $H_2 < H_1$, d) após uma sucessão de aumentos e reduções de campo definindo a linha $L(h_c)$

O modelo de Preisach, em realidade, corresponde a um conjunto de modelos que foram desenvolvidos sobre a proposta inicial de Preisach (Mayergoyz, 1991). Os conceitos descritos acima fazem parte do modelo original e seguem válidos para as suas variações. No modelo móvel, o campo magnético atuando sobre cada entidade magnética corresponde a um campo efetivo (H_{ef}), resultante do campo aplicado, mais um fator proporcional à magnetização do sistema:

$$H_{ef} = H_i + k_m M \quad (5.13)$$

O parâmetro k_m é denominado parâmetro móvel e representa uma medida da intensidade das interações de longo alcance presentes no sistema (Della Torre, 1966). Considera-se que as interações de longo alcance têm a propriedade de deslocar o centro de simetria da distribuição de Preisach, justificando o termo "móvel".

Bertotti e colaboradores utilizaram o modelo móvel para descrever diversos sistemas magnéticos, incluindo materiais de alta permeabilidade (Basso, 1996, 1994). Cornejo (1998) tem aplicado o modelo na descrição de sistemas nanocristalinos de SmFeCo.

Segundo Bertotti (1996), no modelo móvel, a inversão do momento magnético das entidades elementares com h_c nulo pode corresponder a mudanças reversíveis na magnetização. A função de distribuição pode, então, representar explicitamente as contribuições reversíveis e irreversíveis, sendo expressa como a soma de duas funções (Cornejo, Missell, 1998):

$$p(h_c, h_u) = p_{irr}(h_c, h_u) + p_{rev}(h_c, h_u) \quad (5.14)$$

A parcela $p_{irr}(h_c, h_u)$ engloba as entidades elementares com $h_c \neq 0$, enquanto que p_{rev} representa uma função confinada à linha $h_c = 0$ ($\alpha = \beta$) do plano de Preisach. A parcela reversível pode ser representada por uma função delta de Dirac:

$$p_{rev} = \delta(h_c) f_{rev}(h_u) \quad (5.15)$$

Os processos reversíveis são representados, portanto, por ciclos de histerese com área zero, o que coloca este modelo em concordância com a termodinâmica irreversível (Bertotti, 1996).

A magnetização reversível é expressa por:

$$M_{rev} = 2M_s \int_0^{\infty} dh_c \delta(h_c) \int_0^{L(h_c)} dh_u f_{rev}(h_u) = 2M_s \int_0^{\infty} dh_c \delta(h_c) F(L(h_c)) \quad (5.16)$$

onde $F(L(h_c))$ é dado por:

$$F(L(h_c)) = \int_0^{L(h_c)} dh_u f(h_u) \quad (5.17)$$

Considerando $L(h_c = 0) = H_{ef}$, obtém-se:

$$M_{rev} = M_s F(H_{ef}) = M_s \int_0^{H_{ef}} dh_u f(h_u) \quad (5.18)$$

A expressão 5.18 traz M_{rev} como uma função somente do campo efetivo H_{ef} . Sendo f_{rev} uma função de distribuição, M_{rev} deve ter um único valor para cada H_{ef} , ou seja, não deve apresentar histerese em relação a H_{ef} . No entanto, se for representada em função do campo interno H_i , M_{rev} passa a apresentar um comportamento histerético, pois envolve a magnetização total que, por sua vez, é histerética:

$$M_{rev} = M_s \int_0^{H_i + k_u(M_{rev} + M_{irr})} dh_u f_{rev}(h_u) = M_s F(H_i, M_{rev}, M_{irr}) \quad (5.19)$$

O diferencial da expressão 5.19 fornece uma relação semelhante à equação 5.1, que sugere o comportamento histerético da parcela reversível:

$$dM_{rev} = \underbrace{\frac{M_s f_{rev}(H_{ef})}{1 - k_m M_s f_{rev}(H_{ef})}}_{\chi'_{rev}} dH_i + k_m \underbrace{\frac{M_s f_{rev}(H_{ef})}{1 - k_m M_s f_{rev}(H_{ef})}}_{\eta} dM_{irr} \quad (5.20)$$

A comparação com a expressão 5.1 resulta em uma relação entre a susceptibilidade reversível e η , mediada pelo parâmetro móvel k_m :

$$\eta = k_m \chi'_{rev} \quad (5.21)$$

de onde se obtém que a constante de proporcionalidade entre η e χ'_{rev} da expressão 5.7 corresponde ao parâmetro móvel do modelo móvel de Preisach:

$$k_m = \frac{\eta_0}{\chi'_{rev0}} \quad (5.22)$$

A tabela 5.1 traz os valores de χ'_{rev0} , $4\pi M_{Rrev}$ e k_m determinados para as amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 5.1. Propriedades magnéticas dos ímãs aglomerados e da amostra nanocristalina

amostra	$4\pi\chi'_{rev0}$ (G/Oe)	$4\pi M_{Rrev}$ (kG)	k_m (Oe/G)
100% ferrite	$0,017 \pm 0,004$	$0,07 \pm 0,01$	22 ± 8
80% ferrite	$0,032 \pm 0,003$	$0,12 \pm 0,03$	15 ± 5
60% ferrite	$0,052 \pm 0,008$	$0,29 \pm 0,02$	21 ± 4
40% ferrite	$0,08 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,04$	16 ± 4
100% MQP-Q	$0,08 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,08$	23 ± 4
Nd ₉ Fe ₈₅ B ₆	$0,32 \pm 0,07$	$2,3 \pm 0,2$	10 ± 3

Os valores de k_m determinados para as amostras aglomeradas são bastante próximos entre si, podendo ser considerados coincidentes dentro do erro experimental. Os valores, em geral, são baixos se comparados aos observados em amostras de Sm₁₈(Fe,Co)₈₂, onde foram observados k_m , variando entre 15 e 75 Oe/G (Cornejo, 1998). A amostra nanocristalina de Nd₉Fe₈₅B₆ apresenta o

menor valor, $k_m = 10$. Os baixos valores de k_m indicam uma fraca influência das interações de longo alcance no processo de magnetização das amostras.

A figura 5.12 mostra curvas de histerese da amostra 40% ferrite determinadas com a correção do fator k_m , em função do campo efetivo. A magnetização reversível apresenta um campo coercivo bastante reduzido em relação ao valor observado na figura 5.7. Com base no modelo móvel de Preisach, esperávamos que, sob estas condições, a magnetização reversível fosse uma função crescente do campo efetivo. O pequeno campo coercivo observado pode ser atribuído aos erros experimentais que atingem 25% para o parâmetro k_m .

Figura 5.12. Magnetização total, magnetização reversível e irreversível em função do campo efetivo da amostra 40% ferrite

5.5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Determinamos as parcelas reversível e irreversível da magnetização segundo dois métodos experimentais, o método DCD – IRM e o método da susceptibilidade reversível. Na análise conforme o método da susceptibilidade reversível, foram introduzidas as modificações propostas por Cornejo e Missell (1998) para considerar a dependência entre as parcelas reversível e irreversível.

Os métodos levam usualmente a resultados diferentes e cada um está fundamentado em condições ideais, que não são satisfeitas pelos sistemas reais.

O conceito de uma magnetização associada a processos reversíveis leva a uma idéia de parcela reversível, que apresenta duas características básicas:

- (i) Espera-se que a magnetização reversível seja nula, quando o material não estiver submetido a nenhum campo.
- (ii) A magnetização reversível deve ser uma função crescente do campo sem apresentar histerese.

A definição DCD – IRM leva obrigatoriamente a $M_{rev} = 0$ para $H_i = 0$ (figura 5.2) e não assume implicitamente nenhuma forma da parcela reversível em relação ao campo (Crew *et al.*, 1996). Segundo este método, portanto, esta parcela não se apresenta, em geral, como uma função crescente de H_i , mostrando máximos e mínimos (para algumas amostras) e também uma histerese entre a curva de magnetização inicial e a curva de desmagnetização no primeiro quadrante. Tais observações levaram à proposta da equação 5.1 por Cammarano *et al.* e Crew *et al.* (1996) para expressar a parcela reversível como função não somente do campo, mas também da parcela irreversível.

A figura 5.13 mostra a magnetização total e as parcelas reversível e irreversível em função do campo interno determinadas pelo método DCD - IRM nos ímãs aglomerados e na amostra nanocristalina $Nd_9Fe_{85}B_6$. A parcela reversível contribui pouco na magnetização total do ímã anisotrópico de ferrite. À medida que é acrescido o pó MQP-Q, a parcela reversível aumenta contribuindo cerca de 25% da magnetização total na amostra 100% MQP-Q. Na amostra nanocristalina, a contribuição é maior, cerca de 33% da magnetização total.

O método da susceptibilidade reversível original fornece parcelas reversíveis da magnetização com histerese semelhante à da magnetização total, uma vez expressas em função do campo interno. O modelo móvel de Preisach prevê este comportamento e o atribui às interações de longo alcance, que agem no sistema durante o processo de magnetização e desmagnetização. A proposta de aprimoramento de Cornejo e Missell une os conceitos do método original ao

Figura 5.13. Magnetização total, magnetização reversível e irreversível determinadas pelo método DCD – IRM

modelo móvel de Preisach, assumindo também uma dependência entre M_{rev} e M_{irr} , proposta pelo grupo australiano. Com estas modificações, o comportamento histerético da parcela reversível pode ser suprimido se as propriedades do material forem determinadas em função de um campo efetivo (expressão 5.13), correspondente ao campo interno corrigido por um fator $k_m M$, referente às interações de longo alcance. Neste caso, a parcela reversível é uma função crescente do campo, com $M_{rev} = 0$ para $H_i = 0$. A aplicação do método aprimorado da susceptibilidade reversível às amostras deste trabalho fornece parcelas reversíveis, que aumentam para maiores porcentagens de MQP-Q.

A comparação entre os métodos indica que, na amostra 100% ferrite, são obtidos resultados bastante semelhantes: a parcela reversível compõe uma pequena fração da magnetização total, sendo grande parte composta pela parcela irreversível. Os picos observados na parcela reversível, quando obtida pelo método DCD – IRM, influenciam pouco na parcela irreversível, em razão de sua pequena contribuição à magnetização total. À medida que a porcentagem de MQP-Q aumenta, a parcela reversível passa a compor uma porcentagem maior da magnetização total e os métodos passam a apresentar resultados diferentes.

Nos casos extremos da amostra 100% MQP-Q e nanocristalina, o método da susceptibilidade reversível fornece uma parcela reversível responsável por cerca de 50% da magnetização total, enquanto que, pelo método DCD – IRM, esta porcentagem é de 25% e 30%, respectivamente. Ressaltamos a semelhança entre os resultados DCD – IRM e χ'_{rev} nas parcelas da magnetização determinadas para as amostras com os menores valores da área interna aos ciclos de recuo. Estes resultados justificam a observação de Crew *et al.* (1996) que limita a utilização do método DCD – IRM a amostras cuja área interna do ciclo de recuo é pequena. Os dois métodos, no entanto, levam a diferentes valores do parâmetro η (expressão 5.3), que relaciona a magnetização reversível e irreversível. A proporcionalidade entre η e χ'_{rev} , determinada por Cornejo, Missell (1998), e utilizada para determinar as parcelas da magnetização pelo método da susceptibilidade reversível (expressão 5.7), não foi confirmada em amostras de $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$, cujo parâmetro η foi determinado segundo a definição DCD – IRM (Crew *et al.*, 1999).

Ao final do capítulo 4, mencionamos que a caracterização de um material, de acordo com uma distribuição de campos de inversão através das remanências isotérmica (IRM) e de desmagnetização (DCD), pressupõe que estas grandezas correspondam à parcela irreversível da magnetização. Dessa forma, a susceptibilidade irreversível, que representa as transposições de barreiras de energia e perdas energéticas, poderia ser determinada através da diferenciação de $M_d(H_i)$ e $M_r(H_i)$. A figura 5.14 traz uma comparação entre as susceptibilidades irreversíveis determinadas segundo os dois métodos nas amostras aglomeradas e nanocristalina na curva de magnetização inicial e na curva de desmagnetização. Observa-se que, embora baseados em conceitos distintos, os métodos levam a curvas bastante semelhantes. O ponto de máxima intensidade da susceptibilidade irreversível e a largura dos picos são coincidentes para ambos os métodos nas amostras aglomeradas. No entanto, a intensidade desses picos é sempre maior para o método DCD - IRM, sendo a maior diferença observada na amostra 100% MQP-Q (65%). Na amostra nanocristalina, os métodos mostram curvas de susceptibilidade com larguras diferentes. O método da susceptibilidade reversível mostra uma queda mais abrupta após o pico. Estes efeitos têm origem na própria definição da parcela irreversível adotada em cada método. Na figura 5.15, estão as curvas da magnetização irreversível no segundo e terceiro quadrantes da amostra 100% MQP-Q conforme os dois métodos. Lembramos que, no caso do método DCD - IRM, a parcela irreversível está limitada ao valor da remanência da magnetização total (M_R). Entre a saturação e a remanência esta parcela é constante, igual a M_R , ou seja, não ocorrem processos irreversíveis (figura 5.13).

O método da susceptibilidade reversível admite a ocorrência de processos irreversíveis entre M_R e M_s e fornece uma maneira de medir χ'_{rev} nesta região de campos. Certamente, a partir de certo valor de campo, as variações da magnetização ocorrem devido somente a processos reversíveis, o que ocorre, no entanto, a campos magnéticos diferentes de zero. Este comportamento pode ser verificado nas parcelas irreversíveis apresentadas nas figuras 5.8 e 5.9. Em $H_i = 0$, a parcela irreversível ainda apresenta alguma inclinação. No entanto, na região de aproximação à saturação, a inclinação das curvas da magnetização total e

Figura 5.14. Curvas da $4\pi\chi_{irr}$ do ímãs aglomerados e nanocristalino nas curvas de magnetização e desmagnetização segundo os dois métodos de análise: DCD - IRM e χ'_{rev} modificado

Figura 5.15. Magnetização irreversível segundo as definições DCD – IRM e da susceptibilidade reversível modificado

reversível coincidem, enquanto que a parcela irreversível permanece praticamente constante. No método DCD – IRM, a magnetização irreversível varia bruscamente entre M_R e $-M_R$ em campos próximos ao campo coercivo, refletindo uma susceptibilidade de pico maior. No caso do método da susceptibilidade reversível, esta variação é menor, com amplitude também menor que $2M_R$. A discordância entre os dois métodos é maior em amostras cuja magnetização total possui uma contribuição significativa da parcela reversível.

Estes resultados refletem o grau de idealização assumido pelo método DCD – IRM, baseado em um sistema de partículas não-interagentes. Em sistemas reais, acreditamos que seja possível a ocorrência de processos irreversíveis ao longo de toda a curva de histerese, pois o efeito de um campo aplicado, aliado a uma interação entre as partículas, pode resultar em processos que envolvem gastos de energia.

Tendo em vista as condições idealizadas do método DCD – IRM para avaliar as parcelas da magnetização, uma possibilidade seria utilizar os resultados da parcela irreversível, determinados através do método χ'_{rev} , para avaliar as

interações magnéticas, também, através dos gráficos de Henkel e gráficos δM e não somente, através das funções de distribuição de campos de inversão. No entanto, vemos que a própria definição dos gráficos de Henkel e gráficos δM utilizam os conceitos do método DCD – IRM, dificultando tal avaliação. A figura 5.16 mostra um exemplo da distorção entre os resultados em um gráfico de Henkel determinado na amostra 100% MQP-Q. Segundo a definição DCD – IRM, o valor máximo da parcela irreversível é a remanência M_R , e os valores da remanência isotérmica ($M_r(H_i)$) e de desmagnetização ($M_d(H_i)$) são normalizados por este valor máximo, resultando em uma relação de Wohlfarth na forma $m_d(H_i) = 1 - 2m_r(H_i)$, onde $m_d = M_d(H_i)/M_R$ e $m_r = M_r(H_i)/M_R$.

A aplicação do método da susceptibilidade reversível modificado resulta em uma magnetização irreversível, caracterizada por um valor de saturação (M_{sirr}), e uma remanência (M_{Rirr}) menor que M_R . Na figura 5.16, estão os gráficos de Henkel normalizados, conforme as duas possibilidades, M_{sirr} e M_{Rirr} . Para o caso da normalização por M_{sirr} , a possibilidade de ocorrência de processos irreversíveis, já no primeiro quadrante do ciclo de desmagnetização, leva a um primeiro ponto no gráfico de Henkel a $0,6M_{sirr}$, um valor bastante inferior a 1, esperado pela definição DCD – IRM. Por outro lado, a normalização dos dados em relação a M_{Rirr} prejudica o outro extremo do gráfico de Henkel, apresentando pontos menores que -1.

Figura 5.16. Gráficos de Henkel segundo os métodos DCD – IRM e χ'_{rev} .

Acreditamos, no entanto, que a caracterização de materiais por gráficos de Henkel e δM , conforme a definição DCD – IRM, é útil, pois, trata-se de uma comparação entre o comportamento que seria esperado para um sistema de partículas não-interagentes e o sistema em estudo. O tratamento das remanências isotérmica e desmagnetização, como as parcelas irreversíveis da magnetização, deve ser realizado com precauções devido às condições idealizadas assumidas. Em realidade, esta forma de caracterização é largamente empregada pela comunidade de magnetismo na caracterização de diferentes tipos de materiais.

6. CONCLUSÕES

Parte experimental

Foram estudados ímãs aglomerados comerciais de ferrite de bário, de MQP-Q, uma liga nanocristalina rica em ferro e ímãs híbridos, formados pela mistura destes dois materiais. As amostras que possuem ferrite são orientadas magneticamente, enquanto que a amostra de MQP-Q é isotrópica. A caracterização microestrutural mostrou que a amostra de ferrite é constituída de partículas com cerca de 1 μm , enquanto que na amostra MQP-Q, as partículas são maiores, da ordem de milímetros. A técnica de microscopia de força atômica nos possibilitou observar a microestrutura da amostra MQP-Q, revelando grãos nanométricos, conforme esperado. O alto grau de orientação da ferrite pode ser observado através de espectros de raios X. A análise de espectros Mössbauer indicou que os momentos magnéticos da ferrite estão alinhados, em média, dentro de um cone de 20° em relação ao eixo de orientação. A caracterização magnética também trouxe um indicativo do grau de orientação da ferrite através da razão M_R/M_s de 0,91. A mistura da ferrite com o pó MQP-Q, rico em ferro, leva a compostos híbridos com valores de magnetização crescentes com a porcentagem de pó MQP-Q. Foram determinados $4\pi M_s$ de 2,84 kG e 3,36 kOe de campo coercivo para a ferrite e 10,47 kG e 4,81 kOe para a amostra 100% MQP-Q. A razão $M_R/M_s = 0,54$, determinada na amostra 100% MQP-Q, é baixa, considerando-se que este material seja produzido por uma liga nanocristalina com alto teor de ferro. O ciclo de histerese da amostra de ferrite apresenta alta quadratura, com baixa susceptibilidade de recuo e ciclos menores, envolvendo uma pequena área. Tais características modificam-se em função da porcentagem de MQP-Q, sendo observadas curvas de histerese menos “quadradas” e com maior susceptibilidade de recuo nas amostras híbridas.

Uma liga nanocristalina, de composição $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$, foi produzida e caracterizada para uma comparação com os resultados obtidos na amostra aglomerada de MQP-Q. A liga, produzida através da técnica de “melt-spinning”, em seu estado bruto, apresentou curvas de histerese com degraus, característica de um material desacoplado. Tratamentos térmicos, em diferentes condições de tempo e temperatura, mostraram que as melhores propriedades eram obtidas após o recozimento a 660°C durante 40 minutos. A liga apresentou propriedades magnéticas semelhantes aos valores encontrados na literatura: $M H_c = 5,2$ kOe e

$M_R/M_S = 0,70$. A microestrutura da liga foi observada através da técnica de microscopia de força atômica, revelando grãos da ordem de 10 a 20 nm.

Estes sistemas foram utilizados para avaliar dois métodos experimentais de determinação das parcelas reversível e irreversível da magnetização: o método DCD – IRM e o método da susceptibilidade reversível. Cada método parte de condições idealizadas e leva, em geral, a resultados diferentes. Os resultados de cada método divergem, à medida que tratamos materiais, cujos processos reversíveis compõem uma parcela importante da magnetização total, como os materiais nanocristalinos. Nos sistemas nanocristalinos estudados neste trabalho, na amostra 100% MQP-Q e na liga $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$, o método da susceptibilidade reversível leva a contribuições da parcela reversível com cerca de 50% da magnetização total. Já no método DCD – IRM, são determinadas as frações da parcela reversível de 25% na amostra MQP-Q e 33% na amostra $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$. A melhor concordância entre os métodos é observada na amostra de ferrite, cuja parcela reversível compõe cerca de 10% da magnetização total. O método DCD – IRM supõe que processos irreversíveis sejam possíveis somente a partir do segundo quadrante da curva de histerese, em acordo com sua condição básica de um sistema de partículas não-interagentes. Esta condição traz uma estimativa bastante aproximada para sistemas reais, cujas interações entre as partículas levam a processos irreversíveis, que podem ocorrer durante todo o ciclo de histerese.

Uma forma de caracterização de sistemas magnéticos bastante utilizada na literatura é a distribuição de campos de inversão, determinada através da derivada da parcela irreversível da magnetização (Mayo *et al.*, 1991). Nesta análise, utiliza-se em geral, o método DCD – IRM. A comparação entre os métodos mostra que, embora as distribuições apresentem campos de máxima intensidade e larguras semelhantes, os valores de pico variam bastante de acordo com o método de avaliação, tendo sido observada uma diferença de 64% entre os métodos na amostra 100% MQP-Q.

Outras formas de caracterização de materiais magnéticos, que utilizam a parcela irreversível, são os gráficos de Henkel e os gráficos δM , para o estudo das interações magnéticas. Esta avaliação é dificultada com o método da

susceptibilidade reversível, pois estes gráficos avaliam as distorções em relação ao sistema idealizado de partículas não-interagentes sobre o qual está baseado o método DCD – IRM. Os gráficos de Henkel e δM comparam os processos que regem a magnetização ($M_r(H_d)$) e a desmagnetização ($M_d(H_d)$) dos materiais. Em um sistema “tipo Stoner Wohlfarth”, tais processos seriam os mesmos tanto na magnetização como na desmagnetização, levando à linha de Wohlfarth, no caso dos gráficos de Henkel e na linha $\delta M = 0$. Seguem válidos, portanto, os resultados obtidos no estudo das interações magnéticas.

Nos ímãs aglomerados, espera-se que as partículas estejam isoladas e que a interação entre elas seja predominantemente de caráter dipolar. Dessa forma processos coletivos de magnetização, característicos da interação de troca e anisotropia são suprimidos. No entanto, o estudo das interações magnéticas expôs que a amostra de ferrite apresenta uma predominância de interações magnetizantes. Imagens de microscopia de força atômica e força magnética reforçam este resultado, mostrando que embora as partículas desse ímã estejam separadas, as partículas de ferrite estão acopladas entre si, possibilitando processos coletivos de inversão da magnetização, o que caracteriza um processo magnetizante. A mistura da ferrite com MQP-Q leva a ímãs híbridos com gráficos de Henkel e δM , indicando a redução das interações magnetizantes e o aumento das interações desmagnetizantes. No limite da amostra 100% MQP-Q, estão presentes somente interações desmagnetizantes.

Os gráficos de Henkel e δM do ímã nanocristalino apresentam efeitos magnetizantes reduzidos, com o gráfico de Henkel praticamente coincidente com a linha de Wohlfarth. A partir de $M_r(H_d)/M_R = 0,4$, passam a predominar os efeitos desmagnetizantes. Comportamentos semelhantes têm sido observados na literatura em diferentes sistemas nanocristalinos. A comparação do gráfico de Henkel da amostra nanocristalina com a amostra 100% MQP-Q demonstra que a presença do aglomerante leva a supressão das interações magnetizantes, enquanto que a intensidade das interações desmagnetizantes está bastante próxima à da amostra 100% MQP-Q.

7. SIMULAÇÕES

Esta parte da tese apresenta resultados da simulação de um sistema composto de um material magneticamente duro e outro, de alta permeabilidade. Trata-se de um sistema simples, unidimensional, descrito através do formalismo micromagnético. A este sistema foi aplicado o método de Monte Carlo, utilizando o algoritmo de Metropolis. Esta forma de simulações é nova dentro do Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP, de forma que no que se segue, apresentamos uma breve descrição do método de Monte Carlo e da aproximação micromagnética. A introdução apresenta os principais resultados existentes na literatura sobre simulações e modelos teóricos realizados sobre sistemas compostos de duas fases (magneticamente dura e mole).

7.1. INTRODUÇÃO

Modelos teóricos do comportamento magnético de sistemas compostos de duas fases utilizam, em geral, o formalismo micromagnético. Iniciam-se com o trabalho de Kneller e Hawig (1991), onde são apresentadas as características esperadas em um material com as fases acopladas pela interação de troca: uma alta permeabilidade de recuo e alta razão M_r/M_s . O modelo prevê tais características em um sistema composto por uma matriz de material de alta permeabilidade com grãos da fase dura dispersos em seu interior, ambos com dimensões da ordem de nanômetros.

Segue-se a este modelo simulações em um sistema bidimensional realizadas por Feutrill *et al.* (1993, 1994), onde são considerados também sistemas com grãos da fase dura dispersos em uma matriz de alta permeabilidade. As simulações consideram as energias de anisotropia, de interação com o campo e a interação de troca, utilizando uma solução iterativa de minimização de energia.

Skomski e Coey (1993) utilizaram a representação micromagnética, associando a expressão de energia a uma equação de autovalores. Foi determinada uma expressão para o produto energético máximo, sendo estimados valores bastante altos (~120 MGOe) para amostras com pequena quantidade da fase dura (7 – 9%).

Atualmente, as simulações dos sistemas nanocristalinos estão centradas nos trabalhos de Schrefl, Fidler e Kronmüller, que utilizam a técnica de elementos finitos associada à representação micromagnética do material. Existem diversos estudos, os quais utilizam desde um sistema bidimensional de somente dois grãos (Schrefl *et al.*, 1993) até sistemas tridimensionais com 125 grãos. As simulações em sistemas tridimensionais procuram aproximar-se de um sistema real, utilizando uma estrutura de grãos similares às observadas por microscopia eletrônica de transmissão (Fidler, Schrefl, 1998; Bachmann *et al.*, 1998). As figuras 7.1a e b mostram um dos sistemas estudados, bem como as curvas de desmagnetização determinadas para diferentes composições das fases.

Figura 7.1. a) Sistema de 125 grãos. b) Curvas de desmagnetização determinadas por simulação por elementos finitos (Bachmann *et al.*, 1998)

As propriedades magnéticas dos materiais nanocristalinos, tais como os altos valores da remanência, o campo coercivo e o produto energético máximo, parecem estar predominantemente relacionadas com fatores microestruturais. Foram realizados diversos estudos, variando tanto o tamanho de grão, a porcentagem da fase de alta permeabilidade, bem como a geometria dos grãos. As melhores propriedades foram obtidas em uma microestrutura formada por partículas de material de alta permeabilidade embutidas entre grãos magneticamente duros. A interação de troca entre os grãos provoca um aumento de remanência de cerca de 60% em relação ao esperado para um sistema isotrópico. Devido à transferência do caráter magneticamente duro através da interação de troca, a porcentagem da fase de alta permeabilidade pode atingir valores de 50%, sem perdas significativas do campo coercivo. Uma microestrutura de grãos uniforme elimina os efeitos de campos desmagnetizantes e possibilita o aumento da coercividade em até 30%, se comparada a uma microestrutura irregular (Fischer *et al.*, 1995). Foram variados também os componentes da fase da alta permeabilidade, sendo utilizados α -Fe, Fe_3B e Fe_{23}B_6 . A figura 7.1b mostra que embora a fase Fe_3B leve a campos coercivos maiores, ocorre uma deterioração do grau de quadratura da curva de desmagnetização.

As simulações realizadas por Fidler e Schrefl, em sistemas magnéticos duros, procuraram estudar as variações na composição de fases e na microestrutura com o fim de maximizar propriedades magnéticas práticas, como

campo coercivo, a remanência e o produto energético máximo. Propriedades mais fundamentais têm sido estudadas em sistemas com dimensões menores, onde os momentos atômicos são considerados individualmente ao invés de um conjunto de momentos, conforme a técnica de elementos finitos. Temas como a relaxação magnética, processos de inversão da magnetização, cálculos da influência da interação dipolar são objetos de estudo de Aharoni, Shabes, Jakubovics (Aharoni, Jakubovics, 1996; Shabes, 1991) e do grupo de J.M. González.

A influência de fases intergranulares no processo de magnetização de ímãs foi estudada por Hernando *et al.* (1992) e González *et al.* (1993). Foram considerados dois grãos magneticamente duros intermediados por uma fase intergranular paramagnética ou de alta permeabilidade. Seus resultados mostraram que a presença de fases intergranulares acopladas pela interação de troca aos grãos duros reduz o campo necessário para a inversão da magnetização do sistema. No caso de uma fase intergranular paramagnética, o processo de inversão da magnetização ocorre a campos menores se as dimensões dessa fase intergranular forem menores que a espessura de uma parede de domínio. Por outro lado, para espessuras suficientemente altas, o processo de desmagnetização restringe-se ao grão duro, preservando as propriedades magnéticas intrínsecas da fase magneticamente dura. Com a presença de uma fase de alta permeabilidade, o campo de inversão se reduz à medida que aumenta a espessura desta fase secundária, com uma transição mais suave.

Um comportamento bastante curioso da relaxação magnética em sistemas simples é relatada em González *et al.*, 1995, 1996. Geralmente a análise da relaxação magnética se faz assumindo a lei de Arrhenius para a probabilidade de transição de um estado para outro. Os trabalhos de González *et al.* foram realizados através do Método de Monte Carlo, que possibilitou computar o número de "passos de Monte Carlo" (PMC - uma grandeza análoga ao tempo) necessário para a relaxação de sistemas magnéticos unidimensionais e bidimensionais. Foram obtidas curvas da magnetização em função do número de PMC que apresentaram um "tempo de espera", durante o qual a magnetização se mantém praticamente constante. Conseqüentemente, as probabilidades de inversão da magnetização também são caracterizadas por este "tempo de espera", de forma diversa à prevista pela lei de Arrhenius (figura 7.2). Smirnov-

Rueda (1997) propõe que este fenômeno seja característico de sistemas cuja relaxação envolve muitos graus de liberdade. A formação de um núcleo crítico, responsável pela inversão da magnetização, requer um rearranjo estrutural complexo, envolvendo muitos graus de liberdade, que variam de modo aleatório e portanto, necessitam de um “tempo de espera”.

Figura 7.2. Probabilidade de inversão da magnetização em função do número de PMC em comparação com a probabilidade esperada para a cinética de Arrhenius (Smirnov-Rueda, 1997)

7.2. FORMALISMO MICROMAGNÉTICO

O conceito de uma microestrutura magnética, formada de domínios magnéticos e paredes de domínio, é, atualmente, amplamente aceita e comprovada experimentalmente. A evolução destes conceitos até a forma atual, no entanto, parece ter se dado lentamente com diversas teorias sobre a formação de regiões uniformemente magnetizadas e suas conseqüências no processo de magnetização de um material ferromagnético. O início de tais teorias parte do trabalho de Weiss, em 1907, com a teoria de campo molecular. Trabalhos posteriores procuraram justificar e compreender o comportamento das curvas de magnetização e o mecanismo da histerese magnética, utilizando o novo conceito. Na década de 30, grande parte dos estudiosos em ferromagnetismo aceitavam a idéia de domínios como uma hipótese necessária para conciliar as curvas de magnetização com a existência de uma magnetização espontânea. A primeira observação direta dos domínios foi realizada por Bitter em 1931, onde, no entanto, não houve segurança para considerar as imagens observadas como sendo domínios. Uma observação segura foi realizada somente, em 1949, por Williams, Bozorth e Schockely, em um cristal de Fe-Si.

A idéia de uma região de transição entre um domínio e outro – parede de domínios - foi proposta por Bloch em 1932. Neste trabalho, no entanto, supunha-se que a transição entre domínios em uma direção e outra ocorria com a redução da magnetização espontânea a zero na camada mediana de uma parede. O conceito atualmente aceito foi proposto por Landau e Lifshitz, em 1935, e considera uma parede formada por um vetor de magnetização, cuja amplitude M_s é sempre a mesma através da parede, mas que tem a sua orientação alterada. Este trabalho é considerado o ponto de partida da teoria micromagnética.

Esta teoria tem por objetivo descrever estados de equilíbrio e estabilidade de sistemas magnéticos em situações em que a magnetização não é uniforme, ou seja, descrever a microestrutura magnética dos materiais ferromagnéticos. Para tanto, utiliza-se da descrição dos materiais sob uma escala de dimensões menor que a usual. O formalismo micromagnético analisa os materiais ferromagnéticos sob uma escala intermediária entre a escala de domínios e sua configuração atômica: considera-se um sistema pequeno o suficiente para revelar detalhes das regiões de transição entre domínios, mas grande o suficiente para permitir a sua

descrição através de um vetor de magnetização contínuo, ao invés dos spins atômicos (Brown, 1978).

A metodologia adotada pelo formalismo micromagnético considera inicialmente, um sistema sem domínios e sem paredes de domínios. São compostas expressões para as energias do sistema (troca, anisotropia, magnetostática, etc.) em função das direções do vetor (contínuo) de magnetização. A equação resultante é resolvida para as direções dos vetores de magnetização em todos os pontos do cristal. Se o cristal tiver dimensões suficientemente grandes, a existência de domínios e as posições das paredes de domínios são determinadas naturalmente pela solução. Se o cristal é pequeno, então, a solução deve indicar que os vetores da magnetização são todos paralelos, resultando em um monodomínio.

As expressões das energias utilizadas para descrever um sistema magnético, segundo o formalismo micromagnético, utilizam duas formas possíveis de aproximações. O *método fenomenológico* é utilizado para avaliar a energia de anisotropia. Assume-se que a anisotropia possa ser expressa por uma expansão em série das variáveis internas do sistema. Esta série é truncada em um termo de certa ordem, tal que esta aproximação seja suficiente para representar a propriedade. Através de considerações de simetria, o número de parâmetros é reduzido, e eles são determinados experimentalmente. Para um sistema com anisotropia uniaxial, a energia de anisotropia é representada pela expressão:

$$E_{an} = \int (K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta) d^3 \vec{r} \quad (7.1)$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia.

O *método microscópico* utiliza-se de um modelo atômico para obter a expressão de um termo particular da energia interna a temperatura $T = 0$, onde as complicações devido à agitação térmica são eliminadas. São descritas por este método a energia de troca e a energia magnetostática.

A interação de troca é derivada do Hamiltoniano de Heisenberg e para uma rede cúbica, é dada pela expressão:

$$E_{ex} = \int_V A [(\nabla \alpha)^2 + (\nabla \beta)^2 + (\nabla \gamma)^2] d^3 \vec{r} \quad (7.2)$$

onde A é a constante de troca e α , β e γ são os cossenos diretores do vetor de magnetização.

A interação magnetostática pode ser escrita como:

$$E_{dip} = -\frac{1}{2} \int \vec{H}' \cdot \vec{M} d^3 \vec{r} \quad (7.3)$$

onde o campo H' resulta da contribuição de todas as cargas magnéticas no volume e na superfície do material.

A interação do material ferromagnético com um campo aplicado externo é dada pela energia de Zeeman:

$$E_{Zee} = - \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_{ext} d^3 \vec{r} \quad (7.4)$$

onde H_{ext} é o campo externo.

A energia total do sistema é a soma de todas as contribuições:

$$E_t = E_{an} + E_{ex} + E_{dip} + E_{Zee} \quad (7.5)$$

Os estados de equilíbrio são obtidos, procurando minimizar a energia interna do sistema.

7.3. MÉTODO DE MONTE CARLO

Em diversos ramos da Física, muitas propriedades macroscópicas dos sistemas físicos reais se apresentam como o resultado de uma média sobre o espaço das possíveis configurações, sendo representadas por integrais do tipo:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \frac{1}{Z} \int_{\Omega} A(\bar{x}) f(H(\bar{x})) d\bar{x} \\ Z &= \int_{\Omega} f(H(\bar{x})) d\bar{x}\end{aligned}\tag{7.6}$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema, $f(H(\bar{x}))$ é uma função de distribuição e Z é a função de partição. As integrais se estendem sobre o espaço de configurações Ω .

O método de Monte Carlo tem por objetivo computar quantidades obtidas como resultados de integrais multidimensionais semelhantes à equação 7.6 (Heermann, 1986). A técnica é baseada no teorema do valor médio do cálculo fundamental:

$$I = \int_a^b g(x) dx = (b-a) \langle g \rangle\tag{7.7}$$

Uma aproximação do valor da integral pode ser obtida, calculando-se o valor de $g(x_i)$ para n pontos x_i aleatórios, distribuídos uniformemente no intervalo $[a,b]$. Desta forma, é determinada uma amostragem dos valores de $g(x)$ e o valor da integral pode ser aproximado por:

$$I = \int_a^b g(x) dx \approx \frac{b-a}{n} \sum_{i=1}^n g(x_i)\tag{7.8}$$

Para n suficientemente grande, seria possível obter-se uma boa aproximação para o valor da integral.

Transferindo este conceito para a equação 7.6, e assumindo uma descrição do sistema físico sob o formalismo canônico, a determinação do observável $\langle A \rangle$ seria expressa por:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i^n A(\bar{x}_i) \exp\left(-\frac{H(\bar{x}_i)}{k_B T}\right)}{\sum_i^n \exp\left(-\frac{H(\bar{x}_i)}{k_B T}\right)} \quad (7.9)$$

onde k_B é a constante de Boltzman, T a temperatura e

$$f(H(\bar{x}_i)) = \exp\left(-\frac{H(\bar{x}_i)}{k_B T}\right) \quad (7.10)$$

é a função de distribuição de Boltzman.

A aproximação acima utiliza uma soma realizada sobre n configurações aleatórias, de forma que quanto maior n , melhor é a estimativa da integral. No entanto, observa-se que esta aproximação é, muitas vezes, trabalhosa ou mesmo impossível de se resolver, pois o espaço de fase possui muitas dimensões, o que tornaria necessário o cálculo para um número enorme de configurações para se ter uma boa estimativa de 7.9. Outro fato agravante é que grande parte das configurações $\bar{x}_i$, correspondentes a altas energias, contribuem com valores pequenos à integral. Apenas certos estados resultam em grandes contribuições, o que leva a uma má estimativa de $\langle A \rangle$.

A solução utilizada para estas dificuldades é o método *de amostragem por importância*. Neste caso, são geradas também n configurações aleatórias. No entanto, tais configurações são geradas com uma probabilidade $P(\bar{x})$, de forma que o observável seja determinado por:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i^n A(\bar{x}_i) P^{-1}(\bar{x}_i) \exp\left(-\frac{H(\bar{x}_i)}{k_B T}\right)}{\sum_i^n P^{-1}(\bar{x}_i) \exp\left(-\frac{H(\bar{x}_i)}{k_B T}\right)} \quad (7.11)$$

$P(\bar{x})$ é uma função que simula o comportamento da função a ser integrada e, neste caso, é escolhida como a função de distribuição de Boltzman, a distribuição de equilíbrio (expressão 7.12). Desta forma, as configurações mais prováveis serão geradas com maior frequência.

$$P(\bar{x}_i) = \frac{f(H(\bar{x}_i))}{\sum_i^n \exp\left(\frac{H(\bar{x}_i)}{k_B T}\right)} \quad (7.12)$$

Com esta escolha, a determinação do observável A , reduz-se a expressão:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_i^n A(\bar{x}_i) \quad (7.13)$$

O método da amostragem por importância com a escolha da função de Boltzman para $P(\bar{x})$ requer que as amostragens sejam realizadas sobre os estados de equilíbrio termodinâmico do sistema. Apesar da grande simplificação adquirida para determinar o observável (equação 7.13), esta escolha traz um problema ao método, pois a distribuição de equilíbrio não é conhecida *a priori*.

Um procedimento bastante utilizado para gerar os estados de equilíbrio é o algoritmo de Metropolis. Neste algoritmo, cada configuração gerada depende somente da configuração imediatamente anterior (o que caracteriza uma cadeia de Markov). Dessa forma, existe uma correlação entre as configurações que são geradas, uma vez que o estado sucessor está próximo ao subsequente. Seguindo o algoritmo de Metropolis, partimos de uma configuração inicial qualquer e os estados subsequentes são gerados de tal forma que, ao final, estejam de acordo com a distribuição de Boltzman. Para garantir a convergência à distribuição de equilíbrio ao final do processo, é necessário impor condições à probabilidade de transição ($\nu(\bar{x}, \bar{x}')$) entre os estados subsequentes.

A condição de ergodicidade impõe que a probabilidade de transição seja tal que todos os estados do sistema (uma cadeia de Markov) possam ser atingidos a partir de qualquer ponto.

Outra condição consiste em impor o princípio do balanço detalhado (Binder, Heermann, 1988):

$$P(\bar{x}_i)W(\bar{x}_i \rightarrow \bar{x}_{i'}) = P(\bar{x}_{i'})W(\bar{x}_{i'} \rightarrow \bar{x}_i) \quad (7.14)$$

Esta equação implica que a razão entre as probabilidades de transição entre $\bar{x}_i \rightarrow \bar{x}_{i'}$ e o movimento inverso $\bar{x}_{i'} \rightarrow \bar{x}_i$ depende somente da variação de energia $\delta H = H(\bar{x}_{i'}) - H(\bar{x}_i)$. Para a distribuição de equilíbrio, temos:

$$\frac{W(\bar{x}_l \rightarrow \bar{x}_r)}{W(\bar{x}_r \rightarrow \bar{x}_l)} = \exp\left(-\frac{\delta H}{k_B T}\right) \quad (7.15)$$

A equação acima especifica somente a razão entre as probabilidades de transição, não fixando $W(\bar{x}_l \rightarrow \bar{x}_r)$ univocamente. Metropolis *et al.* (1953) escolheram:

$$W(\bar{x}_l \rightarrow \bar{x}_r) = \begin{cases} \exp(-\delta H/k_B T) & \text{se } \delta H > 0 \\ 1 & \text{se } \delta H < 0 \end{cases} \quad (7.16)$$

O argumento utilizado por Metropolis *et al.* para demonstrar que com esta escolha da probabilidade de transição entre os estados, a função de distribuição $P(\bar{x}_l)$ converge para a distribuição de equilíbrio, é reproduzido a seguir.

Considera-se um grande conjunto de configurações que formam uma cadeia de Markov. Em determinado ponto do processo, o conjunto apresenta N_r sistemas no estado r , N_s sistemas no estado s , etc. Desconsiderando inicialmente as variações de energia (δH), a probabilidade de transição entre os estados r e s devem ser simétricas, ou seja, $W_{\delta H=0}(\bar{x}_r \rightarrow \bar{x}_s) = W_{\delta H=0}(\bar{x}_s \rightarrow \bar{x}_r)$. Considerando agora que $H(\bar{x}_r) < H(\bar{x}_s)$, a probabilidade de transição do estado s para o estado r é dada pela expressão 7.12, uma vez que todas as transições para estados de energia mais baixos são permitidas.

$$W(\bar{x}_s \rightarrow \bar{x}_r) = W_{\delta H=0}(\bar{x}_s \rightarrow \bar{x}_r) = W_{\delta H=0}(\bar{x}_r \rightarrow \bar{x}_s) \quad (7.17)$$

A probabilidade de transição do estado r para s é dada por:

$$\begin{aligned} W(\bar{x}_r \rightarrow \bar{x}_s) &= W_{\delta H=0}(\bar{x}_r \rightarrow \bar{x}_s) \exp(-\delta H/k_B T) \\ &= W_{\delta H=0}(\bar{x}_r \rightarrow \bar{x}_s) \exp\{-[H(\bar{x}_s) - H(\bar{x}_r)]/k_B T\} \end{aligned} \quad (7.18)$$

pois, neste caso, deve-se considerar o fator exponencial.

O número total de transições $N_{r \rightarrow s}$ de $\bar{x}_r$ para $\bar{x}_s$ é dado por:

$$\begin{aligned} N_{r \rightarrow s} &= N_r W(\bar{x}_r \rightarrow \bar{x}_s) \\ &= N_r W_{\delta H=0}(\bar{x}_r \rightarrow \bar{x}_s) \exp\{-[H(\bar{x}_s) - H(\bar{x}_r)]/k_B T\} \end{aligned} \quad (7.19)$$

enquanto que o número total de transições no sentido oposto é dado por:

$$N_{s \rightarrow r} = N_s W(\bar{x}_s - \bar{x}_r) = N_s W_{\Delta H=0}(\bar{x}_r - \bar{x}_s) \quad (7.20)$$

O número líquido de sistemas, transitando do estado r para s , é dado por:

$$\begin{aligned} \Delta N_{r \rightarrow s} &= N_{r \rightarrow s} - N_{s \rightarrow r} \\ &= N_r W_{\Delta H=0}(\bar{x}_r - \bar{x}_s) \left(\frac{\exp[-H(\bar{x}_s)/k_B T]}{\exp[-H(\bar{x}_r)/k_B T]} - \frac{N_s}{N_r} \right) \end{aligned} \quad (7.21)$$

Esta expressão, juntamente com a condição de ergodicidade, mostra que o processo de Markov, cuja probabilidade de transição satisfaz a equação 7.9, leva a uma distribuição de estados proporcional à probabilidade de equilíbrio.

A condição de equilíbrio requer que o número de sistemas r e s estejam distribuídos de acordo com a razão de probabilidades canônicas:

$$N_s/N_r = (\exp\{-[H(\bar{x}_s) - H(\bar{x}_r)]/k_B T\}) \quad (7.22)$$

e neste caso, $\Delta N_{r \rightarrow s} = 0$

Se $(\exp\{-[H(\bar{x}_s) - H(\bar{x}_r)]/k_B T\}) > N_s/N_r$, o número de transições no estado r é maior que zero ($\Delta N_{r \rightarrow s} > 0$) e, em média, ocorrem mais transições de r para s . A razão N_s/N_r cresce para se igualar à razão de probabilidades canônicas. Por outro lado, se N_s/N_r é maior que a razão de probabilidades, o número de transições no estado r é menor que zero ($\Delta N_{r \rightarrow s} < 0$), ocorrem mais transições de s para r e a razão entre o número de estados N_s/N_r decresce para corrigir a razão canônica. Para um número de transições infinito $l \rightarrow \infty$, é atingido o estado de equilíbrio com a distribuição de Boltzman.

Tomando como probabilidade de transição a equação 7.11, o algoritmo de Metropolis resume-se a:

1. Especificar um ponto x_l no espaço de fase.
2. Gerar um novo estado x_l .
3. Determinar a variação da energia do sistema $(H_l - H_l)$.
4. Se $(H_l - H_l) < 0$, aceitar a nova configuração e retornar ao passo 2.
5. Determinar $(\exp\{-[H(\bar{x}_s) - H(\bar{x}_r)]/k_B T\})$.

6. Gerar um número aleatório $R \in [0, 1]$.
7. Se $R < (\exp\{-[H(\bar{x}_s) - H(\bar{x}_r)]/k_B T\})$, aceitar a nova configuração ($x_{I'} \rightarrow x_I$) e retornar ao passo 2.
8. Caso contrário, a configuração anterior permanece e deve-se retornar ao passo 2.

A possibilidade de aceitar configurações de energia mais alta simula as flutuações térmicas. Se as configurações de energia mais alta fossem sempre rejeitadas, ao final seria atingido o estado fundamental.

Todo o tratamento dado ao método de Monte Carlo leva à idéia de que são realizadas médias em um conjunto de configurações, onde o algoritmo de Metropolis é aplicado em cada configuração. No entanto, o que ocorre na realidade é uma média temporal. Usamos somente uma configuração inicial x_0 e o processo de geração de novas configurações se desenvolve em um tempo fictício τ .

A ergodicidade assumida para as probabilidades de transição impõe que qualquer estado é acessível, a partir de outro estado qualquer. Em outras palavras, qualquer estado pode ser acessível a partir de qualquer outro em um número finito de transições. A média sobre configurações pode ser substituída por uma média no tempo τ :

$$\langle A \rangle_{\text{config}} = \frac{1}{T} \int_0^T A(\bar{x}(\tau)) d\tau = \frac{1}{M} \sum_i A(\bar{x}_i) \quad (7.23)$$

Um certo "tempo" é necessário até que seja atingido o conjunto de configurações de equilíbrio, sendo, portanto, necessário desprezar as m primeiras configurações até que seja atingido o equilíbrio térmico e as configurações geradas sejam representativas desta temperatura:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=m+1}^{m+M} A(\bar{x}_i) \quad (7.24)$$

7.4. DESCRIÇÃO DO MODELO

O sistema estudado consiste em uma cadeia linear de planos paralelos infinitos, que representam planos atômicos em um material real. A cada plano foi associado um momento magnético, o qual poderia orientar-se no espaço tridimensional com ângulos azimutal (φ) e polar (θ) quaisquer (figura 7.3). Considera-se que os grãos possuem anisotropia uniaxial e seus contornos são definidos por descontinuidades na orientação dos eixos fáceis locais ($\bar{u}_k$). Um coeficiente g , representando a estrutura do contorno de grão, foi usado para representar o grau de acoplamento de troca intergrãos.

Figura 7.3. Representação de uma cadeia linear de momentos magnéticos

O sistema foi descrito pelo formalismo micromagnético, considerando as energias de anisotropia, Zeeman, troca e dipolar. As expressões de energia são derivadas das equações 7.1 a 7.4 e desenvolvidas em função de uma distribuição discreta de N momentos magnéticos. A constante de anisotropia de um dos grãos é escolhida como referência (K_{ref}) e utilizada como fator de normalização, de maneira que os termos de energia sejam adimensionais.

Para a energia de anisotropia, foi considerado somente o termo de primeira ordem, sendo representado pela equação:

$$E_a = \frac{I}{2K_{ref}} \sum_i^N K_i \sin^2 [\arccos(\hat{u}_{mi} \cdot \hat{u}_{ki})] \quad (7.25)$$

O campo externo foi sempre aplicado na direção $-\hat{u}_z$, sendo, portanto, a energia de interação com este campo expressa na forma:

$$E_{ze} = -\frac{\mu_0 HM_{sref}}{2K_{ref}} \sum_i^N \frac{M_{si}}{M_{sref}} \hat{u}_{mi} \cdot \hat{u}_z \quad (7.26)$$

o termo $h = \frac{\mu_0 HM_{sref}}{2K_{ref}}$ caracteriza o campo magnético aplicado, onde M_{sref} é a magnetização do grão de referência

A energia de troca envolve somente a orientação entre dois vizinhos mais próximos:

$$E_{ex} = \frac{A_{ref}}{2K_{ref}d_{ref}^2} g \sum \frac{A_i}{A_{ref}} \hat{u}_{mi} \cdot \hat{u}_{m(i+1)} \quad (7.27)$$

a razão $a_{ref} = \frac{A_{ref}}{2K_{ref}d_{ref}^2}$ é uma medida da intensidade da interação de troca frente a anisotropia, onde A_{ref} e d_{ref} referem-se respectivamente à constante de troca e à distância interplanar do grão de referência. O parâmetro g possui valor igual a 1, para a interação entre momentos de um mesmo grão, e valores que variam de 0 a 1, para os momentos nos contornos de grão.

A energia magnetostática é determinada através da expressão abaixo:

$$E_m = -\frac{1}{4K_{ref}} \sum_i^N \sum_j^N \bar{M}_{si} \cdot \bar{H}_j \quad (7.28)$$

onde H_j se refere ao campo gerado pelas cargas magnéticas do sistema.

A expressão da energia magnetostática pode ser bastante simplificada para o sistema unidimensional. Considerando o material composto por uma série de planos atômicos e interatômicos, poderia ser representado conforme a figura 7.4.

Figura 7.4. Representação dos planos atômicos e interatômicos

Com esta representação, pode ser associada uma magnetização a cada plano interatômico i ($\vec{M}_i^p$), como resultante da magnetização dos planos atômicos $\vec{M}_{i-1}^a$ e $\vec{M}_i^a$:

$$\vec{M}_i^p = \frac{(\vec{M}_{i-1}^a + \vec{M}_i^a) \cdot \hat{n}}{2} \quad (7.29)$$

onde $\hat{n}$ é um vetor unitário perpendicular aos planos interatômicos.

A densidade de cargas superficiais em cada plano interatômico i pode ser expressa pela equação:

$$\sigma_i^p = (\vec{M}_{i-1}^a - \vec{M}_i^a) \cdot \hat{n} \quad (7.30)$$

e pela lei de Gauss, o campo gerado pelas cargas superficiais do plano i pode ser expresso por:

$$H_i = \begin{cases} \frac{\mu_0 \sigma_i^p}{2} & \text{para planos interatômicos } j > i \\ -\frac{\mu_0 \sigma_i^p}{2} & \text{para planos interatômicos } j < i \end{cases} \quad (7.31)$$

A energia magnetostática resulta da combinação do efeito dos planos interatômicos entre si e também da sua auto-energia.

A energia de interação do plano i com todos os demais planos do sistema pode ser determinada pela expressão:

$$E_{inter} = -\frac{1}{2}\mu_o M_i^p \left(\sum_{j \neq i} \frac{\sigma_j^p}{2} - \sum_{j \neq i} \frac{\sigma_j^p}{2} \right) = \frac{1}{2}\mu_o (M_i^p)^2 \quad (7.32)$$

e a auto energia do plano i como

$$E_{auto} = -\frac{1}{2} M_i^p H_i^{auto} \quad (7.33)$$

H_i^{auto} corresponde ao próprio campo desmagnetizante, que para o caso de um plano, na direção normal é expresso por

$$H_i^{auto} = -\mu_o D M_i^p = -\mu_o M_i^p \quad (7.37)$$

$$E_{auto} = \frac{1}{2}\mu_o (M_i^p)^2 \quad (7.38)$$

A energia magnetostática resulta da soma das parcelas E_{auto} e E_{inter} sobre todos planos do sistema:

$$E_m = E_{inter} + E_{auto} = \mu_o \sum_i (M_i^p)^2 \quad (7.39)$$

Esta energia resulta de interações de longo alcance, que envolvem todos os momentos magnéticos do sistema, e, portanto, de difícil estimativa. Observa-se, no entanto, que para este sistema unidimensional, E_m reduz-se a um termo local.

Utilizando a notação da figura 7.3, a energia magnetostática pode ser expressa por:

$$E_m = \frac{\mu_o M_{sref}^2}{2K_{ref}} \sum \frac{M_{si}^2}{M_{sref}^2} (\hat{u}_{im} \cdot \hat{u}_{sj})^2 \quad (7.40)$$

onde o parâmetro $m_{ref} = \frac{\mu_o M_{sref}^2}{2K_{ref}}$ caracteriza a interação magnetostática frente a energia de anisotropia do grão de referência.

7.5. RESULTADOS

Os sistemas estudados consistiam em três grãos (duro-mole-duro), cada grão com 100 momentos magnéticos. Foram adotados os valores das constantes de anisotropia de $K_d = 5 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ para os grãos duros e $K_m = 5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ para o grão de alta permeabilidade central, considerando duas configurações dos eixos fáceis dos grãos duros ($K_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$, $K_{\text{Fe}} = 4,8 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$). Em ambas as configurações, os eixos fáceis foram fixados no plano YZ, sendo que no primeiro caso, os grãos duros possuíam eixos fáceis paralelos (configuração I), e no segundo (configuração II), os eixos fáceis eram opostos em relação ao eixo OZ, ou seja, com mesmo ângulo polar, mas com ângulos azimutais que diferiam em π rad (figura 7.3). Foram considerados 2 valores de ângulos polares, 20° e 40° . O eixo fácil do grão mole foi mantido sempre paralelo ao eixo OZ. A variação das propriedades magnéticas desses sistemas foi estudada em função dos parâmetros a , m e g , tomados como referentes ao grão magneticamente duro ($K_{\text{ref}} = K_d$). O campo coercivo foi determinado como os pontos de máximo da susceptibilidade diferencial.

A dinâmica dos sistemas foi percorrida por um algoritmo de Monte Carlo – Metropolis, onde procuramos um estado metaestável do sistema, provocando pequenos movimentos na orientação dos momentos magnéticos, em busca de uma configuração de menor energia. A aplicação do algoritmo envolve a variação dos ângulos θ e φ de um dos momentos magnéticos da cadeia, de um valor aleatório, dentro de um cone de 20° . Calcula-se a diferença de energia (ΔE_i) entre o sistema antes do movimento (estado 1) e depois deste (estado 2). Para ΔE_i menor ou igual a zero, o movimento é aceito e o sistema passa do estado 1 para o estado 2. Se ΔE_i for maior que zero, o movimento pode ser aceito ou não, sendo a probabilidade de aceitação igual a $\exp(-\Delta E_i/k_B T)$. Considera-se como um passo de Monte Carlo o processo correspondente à introdução de modificações aleatórias em todos os graus de liberdade do sistema. Nos resultados deste trabalho, foram utilizados 3500 passos de Monte Carlo, a uma temperatura de 10^{-3} K , com passos de campo de $\Delta h = 0,01$. Este número de passos de Monte Carlo é suficiente para se atingir um estado de equilíbrio, conforme mostra a figura 7.5. Nesta figura é apresentada a evolução

da energia total do sistema em função dos passos de Monte Carlo de um sistema da configuração II, com estado inicial na remanência após prévia saturação (momentos alinhados na direção dos eixos fáceis), sobre o qual foi aplicado um campo de $h = -0,28$. Os valores dos parâmetros de troca, troca intergranular e interação magnetostática foram respectivamente de: $a_d = 2,5$, $g = 0,8$ e $m_d = 0,3$.

Figura 7.5. Energia total em função do número de passos de Monte Carlo

Os resultados apresentados abaixo referem-se, em geral, à configuração II, com ângulo polar de 20° . As diferentes configurações e diferentes ângulos polares forneceram resultados bastante semelhantes entre si.

O programa de simulações foi implementado em Fortran 77, parcialmente no Laboratório de Computação Científica Avançada – USP e no Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Os cálculos foram realizados em uma máquina DEC alpha; utilizamos o próprio gerador de números aleatórios do computador.

7.5.1. Dependência com a_d

A figura 7.6 mostra a evolução do campo de inversão da magnetização normalizado em relação ao campo de anisotropia em função do parâmetro de

troca a_d , para $g = 0,8$ e $m_d = 0,25$. Cada ponto do gráfico corresponde a uma média de 10 valores obtidos em diferentes corridas do programa, utilizando diferentes sementes do gerador de números aleatórios.

Figura 7.6. Campo de inversão da magnetização em função da razão entre a energia de troca e de anisotropia (a_d)

Para valores pequenos do parâmetro de troca ($a_d < 2,5$), são observados dois valores de campo coercivo, indicando que os grãos estão desacoplados; à medida que a_d aumenta, o campo coercivo do grão de alta permeabilidade aumenta, enquanto que para os grãos duros, o campo coercivo diminui e a partir de $a_d = 2,5$, somente um valor é observado.

As Figuras 7.7 e 7.8 mostram curvas de desmagnetização em diferentes pontos da curva da figura 7.6. Estas curvas trazem a magnetização na direção $\hat{u}_z$, normalizadas em relação à magnetização de saturação do sistema (M_z) em função do campo h , que representa uma normalização em relação ao campo de anisotropia do grão magneticamente duro. As figuras menores representam a projeção sobre o eixo z de cada momento magnético da cadeia.

Para $a_d = 0,1$ (Figura 7.7), estão presentes os dois valores de campo coercivo. Nesta situação, a interação de troca entre os momentos magnéticos é muito fraca em relação à anisotropia do sistema e a inversão da magnetização é praticamente regida pela anisotropia de cada grão. Assim, a primeira queda na magnetização ($h = -0,04$) refere-se à inversão dos momentos magnéticos

do grão de alta permeabilidade, conforme mostra a figura interna, onde está representada a componente z da orientação dos momentos magnéticos, logo após a primeira etapa da desmagnetização. A inversão da magnetização dos grãos duros se dá a campos muito mais altos ($h = -0,8$). Os altos valores de h_c da fase dura para a_d pequenos resultam do pequeno número de momentos magnéticos, que participam de uma parede de domínio, quando a interação de troca é fraca. Segundo Barbara *et al.* (1988), a propagação da parede de domínios se dá a campos muito altos para paredes muito finas.

Figura 7.7. Curva de desmagnetização para $a_d = 0,1$

Para $a_d = 10$, a interação de troca já é suficientemente forte para um perfeito acoplamento dos grãos e, somente, um valor de campo coercivo foi observado. Este comportamento está de acordo com a idéia de que à medida que aumenta a interação de troca, o sistema torna-se mais estável e mais avesso à nucleação inicial e à conseqüente inversão da magnetização. Uma vez formado o núcleo invertido, a maior intensidade da interação de troca entre os momentos magnéticos para a_d maiores favorece uma propagação da inversão da magnetização "mais suave". A figura menor mostra a configuração do sistema (componente z dos momentos magnéticos) para $h = -0,4$, onde observa-se a propagação de uma parede de domínios no grão duro da direita.

Figura 7.8. Curva de desmagnetização para $a_d = 10$

7.5.2. Dependência com g

A figura 7.9 traz o campo coercivo em função do parâmetro de acoplamento interplanar g . Baixos valores de g refletem grãos praticamente não interagentes. Assim, conforme esperado, são observados dois valores bem distintos do campo coercivo. À medida que aumenta o acoplamento intergrãos, o campo coercivo dos grãos duros decresce monotonicamente, praticamente coincidindo com os valores do grão de alta permeabilidade a partir de $g = 0,7$. A partir desse ponto, foram observados dois tipos de comportamento. Entre as dez corridas do programa, foram observados ora um ora dois valores de campo coercivo, retratando uma instabilidade do sistema. Foram realizadas outras cinco corridas para os pontos dentre $g = 0,7$ a 1, variando as sementes do gerador de números aleatórios e o número de passos de Monte Carlo, que reproduziram os resultados anteriores. Esta instabilidade diminui à medida que o valor de g aumenta, sendo que para $g = 1$, apenas três entre as dezoito corridas realizadas apresentaram dois valores de h_c . Na figura 7.9, estão representadas as médias nos dois casos, com um e dois valores de h_c .

Figura 7.9. Dependência do campo de inversão da magnetização com o parâmetro de troca intergrãos g

Observamos que no intervalo de g estudado, o campo coercivo da fase mole permanece praticamente constante.

7.5.3. Dependência com m_d

A figura 7.10 traz a evolução do campo de inversão da magnetização com o parâmetro m_d , para $a_d = 2,5$ e $g = 0,8$. Observa-se que valores pequenos de m_d (correspondentes a baixos valores da magnetização de saturação) resultam em fases desacopladas (dois processos de inversão). Por outro lado, valores de m_d maiores que 0,25 estão associados a um bom acoplamento entre as fases. Este resultado parece sugerir que para m_d grandes, as flutuações na energia magnetostática associadas com o processo de nucleação são suficientemente intensos para tornar todo o sistema instável, uma vez que se inicia a nucleação.

Figura 7.10. Campo efetivo em função da razão entre o quadrado da magnetização e a anisotropia (m_d)

Observando a configuração do sistema nos campo críticos, verificou-se que a forma de inversão da magnetização diferia de acordo com o valor de m_d . Para m_d pequenos, uma vez formado o núcleo de inversão na fase mole, a propagação do processo de inversão para o grão duro ocorria através de uma parede tipo Néel. Por outro lado, para $m_d > 2,5$, era observada uma parede tipo Bloch. As figuras abaixo ilustram este comportamento.

Para $m_d = 0,1$, foram obtidas curvas de desmagnetização com dois estágios (figura 7.11a). A figura 7.11b mostra os componentes m_x , m_y e m_z dos momentos magnéticos antes da propagação do processo de inversão pelo grão duro ($h = -0,28$). São observados valores de m_x e m_y moderadamente grandes. Com o incremento do campo ($h = -0,29$), a parede propaga-se para o grão duro e observa-se que o componente x dos momentos se reduz a valores muito pequenos, enquanto que o componente y aproxima-se de 1,0. O componente z varia de 1,0 a -1,0 entre os momentos que não participam da parede de domínios. Neste caso, os momentos estão predominantemente no plano y-z e a parede assume uma forma tipo Néel, apesar deste processo resultar em pólos magnéticos na superfície do sistema. Uma vez que a magnetização é relativamente pequena, a formação de pólos magnéticos não é suficiente para inibir a formação deste tipo de parede.

Figura 7.11. a) Curva de desmagnetização com $m_d = 0,1$. b) Componentes x, y e z dos momentos magnéticos da cadeia em $h = -0,28$ e $h = -0,29$

A figura 7.12 traz a curva de histerese para $m_d = 0,3$, juntamente com os componentes x e y dos momentos magnéticos em função da sua posição na cadeia. O núcleo de inversão forma-se na fase mole e as paredes formadas propagam-se por todo o sistema. Aqui, observa-se que os valores de m_x são muito grandes na parede, enquanto que o componente y não ultrapassa 0,2. Assim, os momentos estão basicamente restritos ao plano x-z, onde não são gerados pólos magnéticos. Trata-se, portanto, de uma parede tipo Bloch. Assim, a formação de pólos magnéticos na superfície do sistema para m_d tem o efeito de mudar a natureza do processo de inversão da magnetização.

Figura 7.12. Curva de desmagnetização para $m_d = 0,3$. A curva interna mostra os componentes x, y e z dos momentos magnéticos na cadeia para $h = -0,32$

Cabem aqui alguns comentários sobre os outros sistemas estudados. Os resultados acima referem-se ao sistema, cujos eixos fáceis dos grãos duros estão orientados, conforme ilustra a figura 7.3, com ângulos polares de 20° e ângulos azimutais, que diferem de π rad. A configuração, cujos eixos fáceis são paralelos a 20° do eixo z, fornece resultados semelhantes aos apresentados, apesar das diferentes distribuições de pólos magnéticos no sistema. As

configurações, cujos eixos fáceis estão a 40° , fornecem campos coercivos menores. No entanto, o seu comportamento em função dos parâmetros a_d , m_d e g são similares aos observados nas figuras 7.6, 7.9 e 7.10. A figura 7.13 mostra a dependência do campo coercivo em função do parâmetro a_d para um sistema na configuração I com eixos fáceis com ângulo polar de 40° .

Figura 7.13. Campo coercivo em função do parâmetro a_d , para um sistema na configuração I e eixos fáceis com ângulo polar de 40°

Para $a_d < 2,5$, onde predominam os efeitos da energia de anisotropia, são observados campos coercivos menores para os grãos duros em comparação aos resultados da figura 7.6, com ângulo polar de 20° . No entanto, ao se estabelecer o predomínio da interação de troca ($a_d > 2,5$), os valores a 20° e 40° tornam-se praticamente coincidentes. Comportamentos semelhantes foram observados na dependência em relação a m_d e g .

O estudo do sistema da tríade de grãos duro-mole-duro foi complementado com simulações em um sistema composto por uma cadeia de 10 tríades, onde cada grão possuía 50 momentos magnéticos. A figura 7.14 mostra uma curva de desmagnetização determinada para este sistema com os parâmetros $a_d = 2,5$, $m_d = 0,25$ e $g = 0,8$. Observa-se que a inversão dos grãos de alta permeabilidade ocorre em um intervalo de valores de campo aplicado, em contraste com os grãos duros, que parecem se inverter todos em um mesmo valor de h . A dependência do campo coercivo com os parâmetros a_d , m_d

e g mostrou-se bastante semelhante à obtida para uma tríade simples, indicando que a grande quantidade de pólos magnéticos formados entre dois grãos duros de tríades subseqüentes não influenciam no processo de desmagnetização.

Figura 7.14. Curva de desmagnetização para um sistema de 10 tríades

7.6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, adotamos a descrição micromagnética de um sistema composto por dois grãos duros intermediados por um grão de alta permeabilidade para estudar a influência de diferentes termos de energia (troca, anisotropia, magnetostática) no campo de inversão da magnetização. Verificamos que em situações, onde a energia de anisotropia é alta, são observados dois valores de campo coercivo, referentes o primeiro, à fase de alta permeabilidade e o segundo, aos grãos duros. À medida que a energia de anisotropia diminui, é possível um acoplamento tanto por troca como pela energia magnetostática, o que leva à observação de apenas um campo crítico.

As simulações, através da representação micromagnética têm se mostrado uma técnica poderosa para a compreensão da influência de variáveis como textura, tamanho de grão e fases intergranulares, no processo de inversão da magnetização de sistemas magnéticos. Partem de propriedades magnéticas fundamentais como anisotropia, interação de troca e interação dipolar, associando-as à microestrutura para, então, obter as propriedades macroscópicas. Resulta desta simulação uma representação mais realista de um material, em comparação com modelos que adotam aproximações como distribuições de sistemas de dois níveis (González, 1996), ou mesmo, a aproximação de campo médio. Configurações locais, como as variações de anisotropia, observadas em torno de defeitos na estrutura cristalina, ou mesmo, contornos de grão, podem ser computadas. Mesmo no sistema simples estudado neste trabalho, a técnica permitiu visualizar as configurações locais dos momentos magnéticos em todos os pontos da curva de histerese, clarificando a influência de uma interação ou outra, que rege o magnetismo dos materiais.

Existem outros estudos semelhantes, realizados pelo grupo de J.M. González, tanto em sistemas unidimensionais como bidimensionais. Tratam-se, no entanto, de sistemas com número máximo de momentos magnéticos da ordem de 10^3 . A limitação a sistemas pequenos está associada às capacidades computacionais, que embora sejam aprimoradas ano a ano, ainda estão longe de permitir a representação de um sistema com as dimensões de uma amostra real. A validade dos resultados deste tipo de simulação torna-se muitas vezes

limitada, não podendo ser estendida aos sistemas maiores, principalmente, os cálculos que envolvem interações de longo alcance como a interação magnetostática.

A técnica de elementos finitos permite a simulação de sistemas maiores, com algumas centenas de grãos. As propriedades magnéticas obtidas através deste tipo de modelagem são coerentes com as observações experimentais. No entanto, as curvas de histerese reproduzem parcialmente as curvas experimentais, conforme mostra a figura 6.1b, e perde-se a informação de cada momento magnético.

Em outro extremo no mundo das simulações, estão os modelos de Preisach e Jiles Atherton. Estes modelos utilizam uma função de distribuição de campos de inversão para reproduzir os dados experimentais. Existe uma boa concordância entre os dados simulados e experimentais e, o método possibilita a análise de propriedades magnéticas, que ainda resultam em grande discussão, como as parcelas reversível e irreversível e as perdas magnéticas em materiais de alta permeabilidade. Todavia, sob o ponto de vista destes modelos, perdem-se as informações consideradas fundamentais para as simulações micromagnéticas: anisotropia, troca e interação magnetostática.

Sugestões para trabalhos futuros

O tema da separação das parcelas da magnetização ainda gera diversas discussões na comunidade de magnetismo. Como determinar, como modelar e também o que representa esta separação são questões que têm aflorado nesta última década. A parte experimental desta tese trata do primeiro ponto, expondo os métodos DCD – IRM, e da susceptibilidade reversível, geralmente utilizados para determinar as parcelas reversível e irreversível da magnetização. A literatura mostra grupos de pesquisa que trabalham preferencialmente com um método ou outro, e em alguns casos, diferentes métodos são utilizados dentro de um mesmo grupo. Esta tese partiu do artigo de Crew *et al.* (1996), onde são realizadas simulações da viscosidade de um sistema de ferrite de bário e a susceptibilidade irreversível é determinada segundo os dois métodos. Uma comparação experimental, utilizando o conjunto de ímãs aglomerados, que partiam desde o sistema tradicional de ferrite até a amostra nanocristalina, pareceu-nos bastante interessante. Uma continuidade deste trabalho certamente prevê a análise da viscosidade magnética nestas amostras, considerando as duas formas de determinação da susceptibilidade irreversível. Outra análise interessante seria a aplicação do método da susceptibilidade reversível à amostra parcialmente cristalizada de $\text{Pr}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$. Análises preliminares mostraram que a susceptibilidade reversível nesta amostra apresenta dois picos referentes a cada fase magnética. Em razão à separação das fases observada a baixas temperaturas, esta análise poderia ser realizada em função deste parâmetro.

A modelização de sistemas magnéticos tem sido objeto de estudo do Dr. Daniel Cornejo, integrante do LMM-IFUSP. Em contato com o grupo de Torino, têm sido realizados grandes avanços para testar a aplicabilidade do modelo móvel de Preisach aos diferentes sistemas magnéticos estudados no LMM, inclusive quanto aos componentes reversível e irreversível da magnetização. Outra sugestão seria, portanto, a aplicação do modelo à sequência de ímãs aglomerados deste trabalho.

Em se tratando de um modelo fenomenológico, uma dificuldade dos modelos baseados nos conceitos de Preisach é a sua relação com os mecanismos de magnetização. O trabalho de Bertotti (1996) mostra-se

bastante inovador ao associar uma visão termodinâmica aos conceitos envolvidos no modelo de Preisach. Por outro lado, e embora com um enfoque um pouco distinto ao adotado nesta tese, os mecanismos de magnetização (reversíveis e irreversíveis) predominantes em diferentes pontos de um ciclo de histerese têm sido analisados pelo grupo de LMPMM-IPT nos aços elétricos. Processos como movimentos de paredes de domínios, rotações reversíveis e irreversíveis para a aniquilação e nucleação de domínios têm sido considerados nestas análises.

As simulações micromagnéticas compõem um mundo de possibilidades. Aqui foram estudados sistemas bastante simplificados. A extensão do trabalho à simulação em sistemas maiores, com diferentes frações da fase de alta permeabilidade e sistemas bidimensionais poderia ser realizada. Embora as dimensões dos sistemas estejam limitadas pelas capacidades computacionais, existe a possibilidade de estudar os processos reversíveis e irreversíveis também através desta técnica.

Referências Bibliográficas:

- Aharoni, A., Jakubovics, J., *IEEE Trans. Magn.*, **32** (1996) 4463.
- Al-Khafaji, M.A., Rainforth, W.M., Gibbs, M.R.J., Davies, H.A., Bishop, J.E.L., *J. Magn. Magn. Mater.*, **188** (1998) 109.
- Altoé, M.V.P., Echer, C.E., Thomas, G., *Nanostruct. Mater.*, **8** (1997) 19.
- Altoé, M.V.P., Lancarotte, M.S., Rechenberg, H.R., Missell, F.P. González, J.M., *IEEE Trans. Magn.*, **31** (1995) 3614.
- Babcock, K., Dugas, M., Manalis, S., Elings., V., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol.335 (1995) 311.
- Bachmann, M., Fischer, R., Kronmüller, H., *Proceedings. of the 10th International Symposium on Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys*, ed. L. Schultz, K.-H. Müller, Wekrstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998) 217.
- Barbara, B., Gignoux, D., Vettier, C., "Lectures on Modern Magnetism", Science Press, Beijing (1988).
- Basso, V., Bertotti, G., Duhaj, P., Ferrara, E., Haslar, V., Kraus, L., Pokorny, J., Zaveta, K., *J Magn. Magn. Mater.*, **158** (1996) 217.
- Basso, V., Bertotti, G., *IEEE Trans. Magn.*, **30** (1994) 64.
- Benda, O., Bydzovský, J., *J. Magn. Magn. Mater.*, **160** (1996) 87.
- Bertotti, G., Basso, V., Pasquale, M., *IEEE Trans. Magn.*, **30** (1994) 1052.
- Bertotti, G., *Phys. Rev. Lett.* **76** (10) (1996) 1739.
- Binder, K., Heermann, D.W., *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics - An introduction*, Spring Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, Ch., *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- Bissell, P.R., Chantrell, R.W., Tomka, G., Knowles, J.E., Sharrock, M.P., *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 3650.
- Brown, W.F., *Micromagnetics*, Robert E. Kriger Publishing Co., EUA (1978).
- Buschow, K.H.J., in *Handbook of Magnetic Materials: Magnetism and Processing of Permanent Magnet Materials*, vol 10, cap. 4, ed. K.H.J. Buschow (1997) Elsevier Science B.V.
- Cammarano, R., McCormick, P.G., Street, R., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29** (1996) 2327.

Catálogo Arnold, *Plastiform Magnet Material*, The Arnold Engineering Company

Chikazumi, S., *Physics of Magnetism*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1986) 292.

Clavaguera-Mora, M.T., Diego, J.A., Baro, M.D., Suriñach, S., Clavaguera, N., González, J.M., Cebollada, F., *J. Alloys Comp.*, **182** (1991) 211.

Clemente, G.B., Keem, J.E., Bradley, J.P., *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 5299.

Coehoorn, R., de Mooij, D.B. de Waard, C., *J. Magn Magn. Mater.*, **80** (1989) 101.

Coehoorn, R., de Mooij, D.B., Duchateau, J.P.W.B., Buschow, K.H.J. *J. de Phys.*, **49** (1988) C8 669.

Coey, J.M.D., O'Donnell, K., *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 4810.

Cornejo, D.R., González, J.M., Missell, F.P., *J. Magn Magn. Mater.*, **157/158** (1996) 529.

Cornejo, D.R., Missell, F.P., *Proceedings of the 10th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys*, eds. L. Schultz, K.-H. Müller, Wekrstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998) 287.

Cornejo, D.R., *Aplicação do modelo de Preisach em ímãs nanocristalinos*, Tese de doutorado, Instituto de Física - USP (1998).

Crew, D.C., Farrant, S.H., McCormick, P.G., Street, R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **163** (1996) 299.

Crew, D.C., Woodward, R.C., Street, R., *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 5675.

Croat, J.J., *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 4804.

Croat, J.J., *Proceedings of the 13th International Workshop on Rare Earth Magnets & their Applications*, ed. C.A.F. Manwaring, D.G.R. Jones, A.J. Williams, I.R. Harris Birmingham (1994) 65.

Cullity, B.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company (1972).

David, S., Givord, D., *J. Alloy Compd.*, **281** (1998) 6.

Davies, H.A., *J. Magn. Magn. Mater.*, **157/158** (1996) 11.

Della Torre, E., *IEEE Trans. On Audio and Elec.* **AU-14** (1996) 86.

Eckert, D., Müller, K. -H., Handstein, A., Schneider, J., Grössinger, R., Krewenka, R., *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 1834.

- Feutrill, E.H., McCormick, P.G., Street, R., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29** (1996) 2320.
- Feutrill, E.H., Folks, L., McCormick, P.G., Smith, P.A.I., Street, R., *Proceedings of the 8th International Symposium on Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys*, ed. C.A.F. Manwaring, D.G.R. Jones, A.J. Williams, I.R. Harris, Birmingham (1994) 297.
- Feutrill, E.H., McCormick, P.G., Street, R., *J. Appl. Phys.*, **75** (10) (1993) 5701
- Fidler, J., Schrefl, T., *Proceedings of the 10th International Symposium on Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys*, ed. Schultz, L., Müller, K.-H., Wekrstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998) 267.
- Fischer, R., Schrefl, T., Kronmüller, H., Fidler, J., *J. Magn. Magn. Mater.*, **150** (1995) 329.
- Folks, L., Street, R., Woodward, R.C., Hirose, S., Kanekiyo, H., *J. Magn. Magn. Mat.*, **147** (1995) 360.
- Folks, L., Feutrill, E.H., Street, R., *Proceedings of the 8th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys*, ed. C.A.F. Manwaring, D.G.R. Jones, A.J. Williams, I.R. Harris, Birmingham (1994) 415.
- Folks, L., Street, R., Woodward, R.C., *J. Appl. Phys.*, **75** (1993) 6271.
- Gaunt, P., Hadjipanayis, G., NG, D., *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57** (1986) 841.
- Givord, D., Tenaud, P., Viadieu, T., Hadjipanayis, G., *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 3454.
- González, J.M., Cebollada, F., Hernando, A., *Appl. Phys.*, **73** (1993) 6943.
- González, J.M., Ramírez, R., Smirnov-Rueda, R., J. González, *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 16034.
- González, J.M., Smirnov-Rueda, R., Cebollada, F., González, J., *IEEE Trans. Magn.*, **32** (1996) 4350.
- Hart, W.G., *The Global Magnet Materials Market: Past, Present and Future Proceedings of the 3rd International Conference & Business Forum: Polymer Bonded Magnets* (1996).
- Heermann D.W., *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, (1986).
- Henkel, O., *Phys Stat. Sol.*, **7** (1964) 919.
- Hernando, A., Navarro, I., González, J.M., *Europhys. Lett.*, **20** (1992) 175.
- Hirose, S., Kanekiyo, H., Uehara, M., *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 6488.

Jiles, D., *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Chapman and Hall, London (1991).

Keem, John, "Lean neo" powder: what, who, where, when and why -*Proceedings of the 3rd International Conference & Business Forum: Polymer Bonded Magnets* (1996).

Kelly, P.E., O'Grady, K., Mayo, P.I., Chantrell, R.W., *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 3881.

Kneller, E.F., Hawig, R., *IEEE Trans. Magn.*, **27** (1991) 3588.

Lewis, L.H., Welch, D.O., Panchanathan, V., *Appl. Phys.*, **81** (1997) 4422.

Liu, J.F., Ahmad, I., Davies, H.A., Zhang, P.Z., Huo, S.G., Buckley, R.A., *Proceedings of the 8th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys*, ed. C.A.F. Manwaring, D.G.R. Jones, A.J. Williams, I.R. Harris, Birmingham, (1994a) 161.

Liu, J.F., Ahmad, I., Davies, H.A., Buckley, R.A., *Proceedings of the 8th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys*, ed. C.A.F. Manwaring, D.G.R. Jones, A.J. Williams, I.R. Harris, Birmingham (1994b) 169.

Manaf, A., Leonowicz, M., Davies, H.A., Buckley, R.A., *Mater.Lett.*, (1992) **13** 194.

Manaf, A., Buckley, R.A., Davies, H.A., Leonowicz, M., *J. Magn. Magn. Mater.*, (1991) **101** 360.

Manual DI - *Training Manual – Scanning Probe Microscopy* Digital Instruments Inc. (1997) Santa Barbara, California.

Mayergoyz, I.D., *Mathematical Models of Hysteresis*, Springer-Verlag New York Inc. (1991).

Mayo, P.I., O'Grady, K., Kelly, P.E., Cambridge, J., Sanders, I.L., Yogi, T., Chantrell, R.W., *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 4733.

Mc Currie, R. A. , *Ferromagnetic Materials Structure and Properties*, Academic Press Limited, Cambridge (1994).

McCallum, R.W., Kadin, A.M., Clemente, G.B., Keem, J.E., *J. Appl Phys.*, **61** (1987) 3577.

McCormick, P.G., Ding, J., Feutrell, E.H., Street, R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **157/158** (1996) 7.

Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A., Teller, E., *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 1087.

Murakami R.K., Passaro, A.M.P., Yelon, W.B., Missell, F.P., Villas-Boas, V., *Proceedings of the 10th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys* L Schultz, K.-H. Müller Wekrstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998) 289.

Murakami, R.K., *Propriedades Magnéticas e Estruturais de Pr-Fe-B Nanocristalino obtido via "Flash Annealing"*, Dissertação de mestrado, Instituto de Física – USP, (1999).

Néel, L., *J. Phys. Radium*, **11** (1950) 49

Neu, V., Crespo, P., Schäfer, R., Eckert, J., Schultz, L., *J. Magn. Magn. Mater.*, **157/158** (1996) 61.

O'Donnell, K., Rao, X.-L., Cullen, J.R., Coey, J.M.D., *IEEE Trans. Magn.*, **33** (1997) 3886.

O'Sullivan, J., Rao, X.L., Coey, J.M.D., *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 5124.

Ormerod, J., Constantinides, S., *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 4816.

Osborn, J.A., *Phys. Rev.*, **67** (1945) 351.

Panchanathan, V., McMullen, A.T., Croat, J.J., Doser, M., Ribitch, R.W., *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) 6465.

Pinkerton, F.E., Dunham, W.R., *Appl. Phys. Lett.*, **45** (11) (1984) 1248.

Preisach, F., *Zeit. Phys.*, **94** (1935) 277.

Rave, W., Eckert, D., Gebel, B., Handstein, A., Schäfer, R., Müller, K.-H., *Proceedings of the 9th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys*, ed. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg, F.J.G. Landgraf, (World Scientific- Singapore, 1996) 197.

Reynolds, T.G., in *Encyclopedia of Semiconductor Technology*, ed. M. Grayson, John Wiley Sons. (1984) 212.

Rensen, J.G., van Wieringen, J.S., *Sol. Stat. Com.* **7** (1969) 1139.

Rieger, G., Wecker, J., Fernengel, W., *Proceedings of the 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, ed. L Schultz, K.-H. Müller Wekrstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998) 431.

Rodrigues, D., Landgraf, F.J.G., Emura, M., *Proceedings of the 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, ed. L Schultz, K.-H. Müller Wekrstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998) 437.

Rodrigues, D., Concílio, G.V., Landgraf, F.J.G., Zanchetta, A. C., *Proceedings of the 14th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, ed. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg, F.J.G. Landgraf. (World Scientific – Singapore, 1996) 580.

- Schneider, J., Knehan-Schmidt, R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **157/158** (1996) 27.
- Schrefl, T., Schmidts, H.F., Fidler, J., Kronmüller, H., *J. Magn. Magn. Mater.* **124** (1993) 251.
- Shabes, M.E., *J. Magn. Magn. Mater.*, **95** (1991) 249.
- Skomski, R., Coey, J.M.D., *Phys. Rev.B*, **48** (21) (1993) 15812.
- Smirnov-Rueda, R., *Estudio micromagnético de los mecanismos de inversión de imanación en sistemas simples y en sistemas con propiedades distribuidas*, Tese de doutorado, Facultad de Ciencias Fisicas - Universidad Complutense de Madrid (1997).
- Smit, J., Wijn, H.P.J., *Ferrites*, Philips' Technical Library (1959).
- Smith, P.A.L., McCormick, P.G., Street, R., *Proceedings of the 13th International Workshop on Rare Earth Magnets & their Applications*, ed. C.A.F. Manwaring, D.G.R. Jones, A.J. Williams, I.R. Harris, Birmingham (1994) 425.
- Stäblein, H., *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*, Vol. 3, ed. E.P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam, (1982) 441.
- Streever, R.L., *Phys. Rev.*, **186** (1969) 285.
- Tattam, C., Williams, A.J., Hay, J.N., Harris, I.R., Tedstone, S.F., Ashraf, M.M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **154** (1996) 328.
- Thomas Shirk, B., *Proceedings of the 3rd International Conference & Business Forum: Polymer Bonded Magnets* (1996).
- Thompson, G.K., Evans, B.J., *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 6295.
- Tomka, G.J., Bissell, P.R. Chantrell, R.W., O'Grady, K., *J. Magn Magn Mater.*, **140-144** (1995) 1097.
- Tomka, G.J. Bissell, P.R. Chantrell, R.W., O'Grady, K., *IEEE Trans on Magn.*, **29** (1993) 2869.
- Vajda, F., Della Torre, E., *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 5833.
- Vajda, F., Della Torre, E., Pardavi-Horvath, M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **115** (1992) 187.
- Withanawasam, L., Panagiotopoulos, I., Hadjipanayis, G.C., *IEEE Trans. Magn.*, **32** (1996) 4422.
- Wohlfarth, E.P., *J. Appl. Phys.*, **29** (1958) 595.

ARTIGOS ELABORADOS DURANTE O PERÍODO DO DOUTORAMENTO

Anomalous relaxation behavior in PrNdFeB samples

C. de Julián, M. Emura, F. Cebollada, J.M. González

Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys vol. 2
eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg, F.J.G. Landgraf, World
Scientific (1996) 234.

Micromagnetic investigation of the influence of the intrinsic and extrinsic properties on the coercivity of hard magnetic materials,

J.M. González, R. Smirnov-Rueda, F. Cebollada, M. Emura, D.R. Comejo,

Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys vol. 2
eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg, F.J.G. Landgraf, World
Scientific (1996) 246.

Micromagnetic investigation of the relaxation process in hard magnetic materials

J.M. González, R.S.-Rueda, R. Cebollada, M. Emura,

Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys vol. 2
eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg, F.J.G. Landgraf, World
Scientific(1996) 369.

Interactions and magnetic viscosity: non-monotonic time variation of the magnetization during relaxation at a constant demagnetizing field,

C. de Julián, M. Emura, F. Cebollada, J.M. González,

Applied Physics. Letters **69** (1996) 4251.

Magnetization dependence on temperature and grain size in nanostructured samples

J.M. González, C. de Julián, J. González, F. Cebollada, M.I. Montero, M. Emura,
J. Restrepo

Proceedings of the NATO ASI – Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials
– ed. G.C. Hadjipanayis (1997) 315.

Magnetic Characterization of Ni nanoparticles dispersed in silica

J.M. González, E.M. González, C. de Julián, M.I. Montero, F. Cebollada, J.
Restrepo, M. Emura, J.L. Vicent

Proceedings of the NATO ASI – Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials
– ed. G.C. Hadjipanayis (1997) 327.

Magnetization process linked to interphase exchange and dipolar coupling in hard-soft nanocomposite magnets

M. Emura, J.M. González, F.P. Missell
Journal of Applied Physics **81** (1997) 4983.

On the role of dipolar coupling in the magnetization reversal process in hard-soft nanocomposite magnets

M. Emura, J.M. González, F.P. Missell
IEEE Transactions on Magnetics **33** (1997) 3892

Magnetization process in hybrid magnets

M. Emura, A.C. Neiva, F.P. Missell, K. L. Babcock, J. Ormerod and S. Constantinides
Journal of Applied Physics, **83** (1998) 7127

The effects of the addition of ferrite powder on magnetic properties of cold presses Nd-Fe-B bonded magnets,

D. Rodrigues, F.J.G. Landgraf, M. Emura
Proceedings of the 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, ed. L. Schultz, K.-H. Müller (1998) 580.

Hybrid magnets

M. Emura, A.C. Neiva, F.P. Missell
Materials Science Forum, vols **302-303**, ed. F.P. Missell, Trans Tech Publications (1999)

Separating components of the hysteresis loss of non-oriented electrical steels

F.J.G. Landgraf, J.C. Teixeira, M. Emura, M.F. de Campos, C.S. Muranaka
Materials Science Forum, vols **302-303**, ed. F.P. Missell, Trans Tech Publications (1999)

Anisotropy of the magnetic losses components in semi-processed electrical steels

F.J.G. Landgraf, M. Emura, J.C. Teixeira, M.F. de Campos, C.S. Muranaka
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **196-197** (1999) 380

Coercivity Analysis in the $\text{Co}_x/(\text{SiO}_2)_{100-x}$ nanoparticulate system.

M.I. Montero, M. Emura, F. Cebollada, J.M. González, E.M. González, J.L. Vicent
a ser publicado no *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*

Efeito do tamanho de grão, direção e frequência na curva de magnetização de aços elétricos

F.J.G. Landgraf, M. Emura, J.C. Teixeira, M.F. de Campos e C.S. Muranaka
Anais do III Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo (1998) 104

Separação das componentes de perdas magnéticas em aços elétricos totalmente processados,

F.J.G. Landgraf, M. Emura, J.C. Teixeira, M.F. de Campos, M.A. da Cunha
Apresentado no 53º Congresso Anual da ABM

Avaliação da Microestrutura após laminação a frio em aços elétricos

R.Takanohashi, F.J.G. Landgraf, M. Gonçalves, M. Emura, G. S. Alves, M.F. Campos, A.M.P. Passaro, N.B. Lima, N.S. Zwirman, V. Wolhien
Apresentado no 53º Congresso Anual da ABM

Efeito do envelhecimento nas propriedades magnéticas de um aço elétrico

M. Emura, F.J.G. Landgraf, M.A. Filipini
Anais do 13º CBECIMAT (1998) 781

Efeito do tamanho de grão em diferentes componentes das perdas magnéticas de aços elétricos

F.J.G. Landgraf, M. Emura, J.C. Teixeira, M.F. de Campos, C.S. Muranaka
Anais do 13º CBECIMAT (1998) 766

Efeito do recozimento intermediário nas propriedades magnéticas de um aço elétrico

F.J.G. Landgraf, M. Emura, M.A. Filipini, M. F. de Campos, N.S.B. Zwirman, V. Wolgien
Anais do 13º CBECIMAT (1998) 774

A função distribuição de orientações e a dependência angular da indução magnética em aços elétricos GNO

M.F. de Campos, F.J.G. Landgraf, M. Emura, J.C. Teixeira, A.P. Tschiptshcin
Anais do 13º CBECIMAT (1998)

Microstructure of hybrid magnets by SEM and AFM

M. Emura, A.M.P. Pássaro, F.P. Missell
Acta Microscopica, vol. 7 (1998) 257.

Pós de ferrite de bário produzido por coprecipitação

S.R. Janasi, F.J.G. Landgraf, M. Emura, D. Rodrigues
Apresentado no Contresso da ABC (1999).