UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

APLICAÇÃO DO MODELO DE PREISACH
EM ÍMÃS NANOCRISTALINOS

DANIEL REINALDO CORNEJO

SBI-IFUSP

305M810T2807

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

Frank P. Missell

TRABALHO FINANCIADO POR
FAPESP, CAPES, CNPq, FINEP

SÃO PAULO
1998

defesa 28/05/98

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

Banca Examinadora:

Prof.Dr. Frank P. Missell
Prof.Dr. Carlos C. Becerra
Prof.Dr. José R. Cardoso
Prof.Dr. Alberto P. Guimarães
Prof.Dr. Fernando J.G. Landgraf

530.41
C813a
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Cornejo, Daniel Reinaldo

Aplicação do Modelo de Preisach em Ímãs Nanocristalinos.
São Paulo, 1998.

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

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

Unitermos: 1. Materiais Magnéticos Nanocristalinos;
2. Modelamento de Histerese; 3. Modelo de Preisach;
4. Ímãs Permanentes; 5. Viscosidade Magnética.

USP/IF/SBI-013/98

*Este trabajo está dedicado, con inmenso amor,
a mi esposa Viviana y a mi hija Luana.*

Agradecimentos

Quero agradecer à CAPES e à FAPESP pelas bolsas concedidas, e, principalmente, às pessoas que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho.

Ao Frank, pela orientação, dedicação e competência.

À Val, por todos os conselhos e sua amizade.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Magnéticos: Renato, Sérgio, Marcelo, Iran e Virgínia, pelo valioso apoio técnico, mas principalmente pelo companheirismo e a agradável convivência.

A todo o pessoal da Criogenia, Secretaria do Departamento e a Oficina Mecânica, especialmente ao Marco e ao Paulo pelos porta-amostras e os churrascos.

Aos professores Hercílio, Neiva, Toninho, Ivette e Carmen, pela grande ajuda.

Aos meus colegas: Marília, César, Rodolfo, José Antonio, Eneida, Gerardo, Shintaro (a Criatura), Willi, Taeko, Adriana, Luis, Carlos, Simone, Luciana e Regina. Peço desculpas pelas piadas que suportaram!!

À turma nova: Fernando, Flávia, Angela e Jeroen. Peço desculpas pelas piadas que ainda vão suportar!!

Ao Prof. Bertotti, que colaborou para a minha visita ao Istituto Galileo Ferraris e aos amigos de lá, Martino e Vittorio.

A mis amigos hispanohablantes: Juan Pablo, Cristian y Alejandro, con quienes compartimos aqui momentos lindos y feos. A Fernando (Fideo), Sergio, Ángel y Letícia. Valeria y Pacheco, Verónica, Claudia, Kechu y Miguel.

A Viviana, por su amor y paciencia.

A Luana, por existir.

Y a mi Madre, por todo, todo su amor.

RESUMO

Estudamos propriedades magnéticas de ligas nanocristalinas de Sm-Fe-Co. As ligas foram preparadas por mecano-síntese e posterior tratamento térmico. Como resultado, obtivemos ímãs nanocristalinos de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$, com $\text{Sm}(\text{Fe,Co})_7$ como fase principal. As ligas apresentaram excelentes propriedades magnéticas: remanências relativas $M_R/M_S \gtrsim 0.6$ e coercividades na faixa 5-20 kOe, dependendo do teor de Fe nos materiais. Interações magnéticas nas ligas foram estudadas com base nos gráficos de Henkel. Interpretamos, nestes gráficos, de maneira consistente a influência das interações e dos estados desmagnetizados.

O Modelo Móvel de Preisach foi utilizado para interpretar e simular as propriedades magnéticas das ligas. Mostramos que a histerese apresentada pela componente reversível da magnetização está associada às interações de longo alcance do sistema (parâmetro móvel k_m não-nulo). Também, mostramos de maneira analítica e, a partir do modelo móvel de Preisach, que a função de inter-relação entre as componentes reversível e irreversível da magnetização, $\eta = \left(\frac{dM_{rev}}{dM_{irr}} \right)_{H_i}$, é proporcional à susceptibilidade reversível intrínseca χ_{rev}^i . Um método para a determinação do valor de k_m a partir de medidas de susceptibilidade reversível foi proposto. As diferenças encontradas nas susceptibilidades irreversíveis intrínseca e dc foram interpretadas como sendo consistentes com a existência de histerese na magnetização reversível. Fizemos as primeiras determinações das distribuições de Preisach $p(h_c, h_u)$ em ímãs nanocristalinos a partir de conjuntos de ciclos menores de histerese. Os valores de k_m obtidos dessas determinações estão em excelente acordo com os valores calculados a partir das susceptibilidades reversíveis. Funções analíticas para as distribuições de Preisach nos permitiram simular os principais aspectos do comportamento da magnetização em função do campo nos ímãs de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$. Um excelente acordo entre as curvas simuladas e os dados experimentais em ciclos menores, curvas recoil e gráficos de Henkel, foi obtido. O comportamento das componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização, segundo as previsões do modelo móvel, concordam com o esperado analiticamente.

Medidas de viscosidade magnética em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$ foram feitas para avaliar a influência do parâmetro k_m no cálculo do parâmetro de viscosidade S_v . Correções próximas de 40 % em S_v foram encontradas, quando é levada em conta a inter-relação entre as componentes reversível e irreversível da magnetização.

ABSTRACT

We studied the magnetic properties of nanocrystalline Sm-Fe-Co alloys. These alloys were prepared by mechanical alloying and subsequent annealing. We obtained nanocrystalline magnets of composition $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$, for which the main hard magnetic phase is $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$. The alloys showed excellent magnetic properties: relative remanence $M_R/M_S \gtrsim 0.6$ and coercive fields ranging from 5 to 20 kOe, depending upon the amount of Fe present. Henkel plots were used in order to study magnetic interactions in these alloys. The influence of the interactions and the demagnetized state on the Henkel plots was also studied.

The moving Preisach model was used to study and simulate the magnetic properties of our alloys. We show that the hysteresis in the reversible magnetization is associated with long range interactions in the system (moving parameter k_m non-zero). It is also shown, from direct integration and from the moving Preisach model, that the inter-relation function $\eta = \left(\frac{dM_{rev}}{dM_{irr}} \right)_{H_i}$ between reversible and irreversible magnetization components, is proportional to the intrinsic reversible susceptibility χ_{rev}^i . One method for the determination of k_m was proposed. Differences between the intrinsic and *dc* irreversible susceptibility are in agreement with the hysteresis in the reversible magnetization. The first determination of Preisach distributions $p(h_c, h_u)$ in nanocrystalline magnets were made from a set of minor hysteresis loops. The k_m values from these determinations are in excellent agreement with the values calculated from intrinsic reversible susceptibility measurements.

Analytic expressions for the Preisach distributions were used in order to simulate the main features of the magnetization in $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ magnets. Excellent agreement between experimental and simulated minor loops, recoil curves and Henkel plots was obtained. The behavior of reversible and irreversible magnetization was also well reproduced.

Magnetic viscosity measurements in $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ were made in order to determine the influence of the parameter k_m on the viscosity parameter S_v . Corrections up to 40 % in S_v were encountered when the inter-relation between the reversible and irreversible magnetization components was considered.

Índice

1	Introdução	12
2	Materiais Magnéticos Nanoestruturados	17
2.1	Introdução	17
2.2	Definições Básicas em Ímãs Permanentes	17
2.2.1	Ciclos de Histerese	17
2.2.2	Energia de Troca e Anisotropia Magnetocristalina	22
2.2.3	Curvas <i>recoil</i>	24
2.3	Ímãs Nanocristalinos	25
2.3.1	Ímãs de Terra Rara-Metal de Transição	25
2.3.2	Ímãs de Fases Nanoestruturadas	27
2.3.3	Ímãs Nanocristalinos dos Sistemas Nd-Fe-B e Pr-Fe-B	32
2.3.4	Ímãs Nanocristalinos do Sistema Sm-Fe-N	36
2.3.5	Ímãs Nanocristalinos do Sistema Sm-Co	37
2.3.6	Ímãs Nanocristalinos do Sistema Sm-Fe-Co	43
2.4	Resumo	47
3	Modelo de Preisach de Histerese	49
3.1	Introdução	49
3.2	Modelo de Preisach	51
3.2.1	Definição de Histerese	51

3.2.2	Modelo de Preisach Clássico	53
3.2.3	Modelo Móvel de Preisach	63
3.2.4	Determinação Experimental da Função de Preisach	69
3.3	Distribuição de Preisach e Histerese	72
4	Aspectos Experimentais	77
4.1	Introdução	77
4.2	Técnica de Mecano-Síntese	78
4.2.1	Aspectos Gerais	78
4.2.2	Equipamento de Mecano-síntese	79
4.3	Obtenção das Ligas de Sm-Fe-Co	83
4.3.1	Ligas de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$	83
4.3.2	Ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	86
4.3.3	Determinação das Fases em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	92
4.4	Outros Materiais Utilizados	93
4.5	Medidas Magnéticas	96
4.5.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante e Bobina Supercondutora	96
4.5.2	Fatores Desmagnetizantes	99
4.5.3	Erros das Medidas	99
5	Magnetização Reversível e Irreversível no Modelo de Preisach	101
5.1	Introdução	101
5.2	Componentes da Magnetização	102
5.2.1	Campo Efetivo e Campo Interno	104
5.2.2	Comportamento Histerético da Magnetização Reversível	105
5.3	Estimativa do Parâmetro k_m	112
5.4	Susceptibilidades Irreversíveis Experimentais	114
6	Propriedades Magnéticas de Ligas Nanocristalinas de Sm-Fe-Co	118
6.1	Introdução	118

6.2	Aspectos Fenomenológicos das Interações Magnéticas	119
6.2.1	Estados desmagnetizados	119
6.2.2	Interações Magnéticas e Gráficos de Henkel	124
6.2.3	Estados Desmagnetizados <i>ac</i> e Térmico	134
6.2.4	Gráficos de Henkel e Modelo Móvel de Preisach	137
6.3	Propriedades Magnéticas de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$	140
6.3.1	Histerese e Interações Magnéticas	140
6.3.2	Determinação do Parâmetro k_m	144
6.4	Propriedades Magnéticas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	146
6.4.1	Histerese e Interações Magnéticas	146
6.4.2	Determinação do Parâmetro k_m	151
6.4.3	Separação das Componentes Reversíveis e Irreversíveis da Magnetização	153
6.4.4	Determinação das Distribuições de Preisach	154
6.4.5	Simulação das Propriedades Magnéticas Mediante o Modelo Móvel de Preisach	161
6.5	Viscosidade Magnética em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	175
6.5.1	Viscosidade Magnética nas Curvas de Magnetização Inicial	176
6.5.2	Viscosidade Magnética na Curva de Desmagnetização	179
7	Conclusões	183
7.1	Discussão dos Resultados	183
7.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	184

Lista de Figuras

2-1	Ciclos de histerese para um material magnético genérico: <i>a)</i> fluxo magnético e <i>b)</i> magnetização.	18
2-2	Curvas de re-magnetização de um ímã de PrFeB.	19
2-3	Susceptibilidade magnética correspondente aos segundo e terceiro quadrantes da curva de magnetização: campo coercivo H_c	20
2-4	Produto de energia máximo de um material magnético.	21
2-5	Variação da posição do ponto de operação do ímã com o campo oscilante.	25
2-6	Curvas recoil em Alnico V, Ref. [10].	26
2-7	Curva de desmagnetização do $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ mostrando melhoramento da remanência, Ref. [2].	28
2-8	Relação entre coercividade reduzida e remanência relativa no modelo de Fukunaga e Inoue, Ref [15].	30
2-9	Campo de nucleação H_n em função do diâmetro D , para uma partícula esférica magneticamente dura, imersa numa fase de alta permeabilidade. Ref [4].	31
2-10	Campo coercivo de um sistema composto de um grão de fase de alta permeabilidade, imerso numa fase magneticamente dura, Ref [16].	32
2-11	Relação entre melhoramento da remanência e coercividade, em fitas de fases nanocristalinas de NdFeB, Ref [5].	34
2-12	Formação de fases, em função da temperatura do tratamento térmico, em ligas do sistema $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ ($x = 0.11 - 0.24$) obtidas por mecano-síntese, Ref. [6] e [7].	40

2-13	Campo coercivo, remanência e produto energético, das ligas de $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ na região $x = 0.11 - 0.15$, Ref. [6].	41
2-14	Campo coercivo, remanência e magnetização máxima, das ligas de $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ na região $x = 0.17 - 0.24$. Ref. [7].	42
2-15	Comportamento da constante de anisotropia k_1 (a) e a magnetização de saturação M_s (b) em monocristais de $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$, Ref. [34] e [35].	44
2-16	Formação de fases em compostos $\text{Sm}_{13}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{87}$ preparados por mecano-síntese e tratados a diversas temperaturas, Ref [37].	45
3-1	Representação gráfica de um transdutor histerético, caracterizado por uma entrada $h(t)$ e uma saída multirramificada $m(t)$	52
3-2	Curvas de magnetização inicial de uma amostra de SmFeCo , desmagnetizada de três maneiras diferentes: dc^- , ac e dc^+	53
3-3	Ciclo de histerese correspondente a uma partícula elementar no modelo de Preisach.	54
3-4	Representação do plano de Preisach $\alpha \geq \beta$, ou seja, a região onde é definida a distribuição $\mu(\alpha, \beta)$	55
3-5	Interpretação geométrica do modelo de Preisach: relação entre o operador $\Phi_{\alpha\beta}$ e o ponto (α, β) do plano.	56
3-6	Efeito da aplicação de um campo crescente no plano de Preisach: a linha $\alpha = H(t)$ divide o plano em duas regiões, $S^-(t)$ e $S^+(t)$	57
3-7	Formação da linha $L(t)$ que separa as regiões $S^-(t)$ e $S^+(t)$. A linha vai se formando quando o campo H toma valores extremos.	58
3-8	Formação da linha $L(t)$ mediante uma sucessão alternada de máximos e mínimos do campo aplicado.	59
3-9	Representação do estado desmagnetizado ac , no plano de Preisach.	60
3-10	Simetria apresentada pelos ciclos de histerese de materiais reais: $M(H) = -M(-H)$	61

3-11	Propriedade de congruência: a forma e as áreas dos ciclos menores obtidos entre um certo par de valores de campo, devem ser as mesmas.	62
3-12	Exemplo de geração de uma curva de histerese, utilizando o modelo de Preisach.	62
3-13	Obtenção da curva $M(H_a)$, no modelo móvel de Preisach, a partir da curva $M(H)$ do modelo clássico.	67
3-14	Deslocamentos do ciclo de histerese, no modelo móvel de Preisach ($k \neq 0$) comparado ao caso clássico ($k = 0$).	67
3-15	Propriedade de congruência dos ciclos menores no modelo móvel de Preisach.	68
3-16	a) Ciclo menor, caracterizado pelo campo pico α e magnetização pico $M(\alpha)$. b) Estado no plano de Preisach para calcular $M(\alpha)$	70
3-17	a) A magnetização $M(\alpha, \beta)$ no ciclo menor e b) sua representação no plano de Preisach.	71
3-18	Conjunto de ciclos menores de uma amostra de Sm-Fe-Co.	72
3-19	Estado magnético do sistema, no plano de Preisach, nas coordenadas (α, β) e (h_c, h_u)	74
3-20	Mudança da linha $L(h_c)$ devido a uma variação do campo interno.	75
3-21	Exemplos de distribuições de Preisach. a) propriedade de fatorização $p(h_c, h_u) = f(h_c + h_u)f(h_c - h_u)$ b) propriedade de fatorização $p(h_c, h_u) = f(h_c)g(h_u)$	76
4-1	Fotografia do moinho planetário Fritsch Pulverizette 5.	80
4-2	Esquema do princípio de funcionamento do moinho para mecano-síntese.	81
4-3	Fotografia da câmara de atmosfera controlada utilizada em nosso trabalho.	82
4-4	Fotografia de um dos recipientes e sua tampa modificada, utilizados nas moagens de pós de Sm-Fe-Co.	84
4-5	Detalhe das bolas e os pós dentro do recipiente.	85
4-6	Fotografia da prensa utilizada para a fabricação das amostras de Sm-Fe-Co.	89
4-7	Micrografia de uma amostra de $\text{Sm}_{18,2}\text{Fe}_{33,2}\text{Co}_{48,6}$	90
4-8	Análise Térmica Diferencial nas amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$	91

4-9	Exemplo de um tratamento térmico das amostras de Sm-Fe-Co estudadas nesta tese.	92
4-10	Difratogramas de raios X das amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	94
4-11	Comparação entre o espectro de raios X experimental e o calculado pelo método Rietveld para <i>MA1</i> . Mostram-se também as fases correspondentes com cada pico.	95
4-12	Esquema mostrando o magnetômetro de amostra vibrante e a bobina supercondutora.	97
4-13	Cálculo dos fatores desmagnetizantes para as amostras cilíndricas utilizadas neste trabalho. Os pontos foram tomados da tabela 1 da Ref. [70]. A linha contínua é um ajuste polinomial.	100
5-1	a) Comportamento da magnetização total e b) as componentes M_{rev} e M_{irr} em função do campo interno H_i	110
5-2	a) Comportamento da magnetização total e b) as componentes M_{rev} e M_{irr} em função do campo efetivo H	111
5-3	Ciclos menores para a determinação da susceptibilidade reversível χ_{rev}^i	113
5-4	Comportamento de χ_{rev}^i em relação ao campo interno experimental para uma liga nanocristalina de $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$	114
5-5	Obtenção das remanências desmagnetizantes M_d em relação ao campo interno H_i	116
6-1	Obtenção experimental das remanências M_d e M_r	120
6-2	Os diferentes tipos de desmagnetizações induzidas por campo.	121
6-3	Orientação da magnetização das partículas num sistema, segundo seu campo coercivo, depois das diferentes desmagnetizações: a) dc^- , b) dc^+ , c) ac e d) térmico.	123
6-4	Curvas de magnetização inicial para diferentes estados desmagnetizados em Sm-Fe-Co nanocristalino. Mostra-se também parte da curva de histerese principal.	124

6-5	a) Remanência desmagnetizante M_d e b) as diferentes remanências isotérmicas M_r para os estados desmagnetizados dc^- , ac e dc^+ na amostra $M03$ de Sm-Fe-Co.	125
6-6	Obtenção das remanências M_d e M_r para um sistema inicialmente desmagnetizado ac .	126
6-7	Distribuições ρ_d e ρ_r para uma amostra $M03$ de Sm-Fe-Co.	128
6-8	Comportamento de $\delta M^\pm$ numa amostra $M03$ de Sm-Fe-Co. O gráfico mostra uma região onde as interações magnetizantes são dominantes ($\delta M^\pm > 0$) e outra onde dominam as interações desmagnetizantes ($\delta M^\pm < 0$).	129
6-9	Gráficos de Henkel para um sistema ideal de partículas não-interagentes com estados desmagnetizados ac , dc^+ e dc^- .	130
6-10	Obtenção das remanências M_d e M_r para um sistema inicialmente desmagnetizado dc^- .	131
6-11	Gráficos de Henkel de tipos ac e dc^- para uma amostra de Sm-Fe-Co.	132
6-12	Obtenção das remanências M_d e M_r para um sistema inicialmente desmagnetizado dc^+ .	133
6-13	Gráfico de Henkel de tipo dc^+ para uma amostra de Sm-Fe-Co.	134
6-14	a) Curvas de magnetização inicial e b) gráficos de Henkel numa amostra de Sm-Fe-Co nanocristalino, partindo dos estados desmagnetizados térmico e ac .	136
6-15	a) Curvas de magnetização inicial e b) gráficos de Henkel para desmagnetizações ac e térmica em SmCo_5 .	138
6-16	Ciclos de histerese das amostras $M01$, $M02$, $M03$ de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$.	140
6-17	Curvas recoil nas amostras $M01$, $M02$ e $M03$.	142
6-18	Gráficos de Henkel das amostras de Sm-Fe-Co $M01$, $M02$ e $M03$.	143
6-19	Curvas δM_d das amostras $M01$, $M02$ e $M03$.	143
6-20	Susceptibilidades reversíveis em $M01$, $M02$ e $M03$.	145
6-21	Valores de k_m em função de $\frac{H_c}{4\pi M_s}$ nas amostras de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$.	146
6-22	Ciclos de histerese a 300 K das ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.	147

6-23 a) Dependência da coercividade com a temperatura em <i>MA1</i> , <i>MA2</i> , <i>MA3</i> e <i>MA4</i> . b) A diminuição relativa de H_c com o aumento da temperatura, tomando-se como referência o valor a 4 K.	149
6-24 Remanências relativas $v = M_R/M_S$ em função da temperatura para as amostras <i>MA1</i> , <i>MA2</i> , <i>MA3</i> e <i>MA4</i>	150
6-25 Gráficos de Henkel (desmagnetização ac) para as ligas de Sm-Fe-Co <i>MA1</i> , <i>MA2</i> , <i>MA3</i> e <i>MA4</i> a 300 K.	151
6-26 Valores de k_m em função de $\frac{H_c}{4\pi M_s}$ para as amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$	152
6-27 Susceptibilidade reversível intrínseca de <i>MA1</i>	154
6-28 Susceptibilidade intrínseca total e irreversível de <i>MA1</i>	155
6-29 Magnetização total e suas componentes reversível e irreversível em <i>MA1</i>	156
6-30 Conjunto de ciclos menores utilizados para determinar a distribuição de Preisach numa amostra de Sm-Fe-Co do grupo <i>MA1</i>	157
6-31 Parte irreversível da distribuição de Preisach da amostra <i>MA1</i> , reconstruída a partir do conjunto de ciclos menores mostrados acima.	158
6-32 Projeções da distribuição p_{irr} nos planos $h_c = 0$ e $h_u = 0$	160
6-33 Detalhe da ponta de um ciclo menor em Sm-Fe-Co.	161
6-34 Componente reversível da distribuição de Preisach para uma amostra de Sm-Fe-Co.	162
6-35 Erro em função de k_m na determinação da distribuição de Preisach.	163
6-36 Projeções das distribuições p_{irr} nos planos $h_c = 0$ e $h_u = 0$ para as quatro ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$	164
6-37 Partes reversíveis das distribuições de Preisach das ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$	165
6-38 Comparação entre ciclos experimentais e calculados mediante o modelo de Preisach em <i>MA1</i> e <i>MA2</i>	166
6-39 Comparação entre ciclos experimentais e calculados mediante o modelo de Preisach em <i>MA3</i> e <i>MA4</i>	167

6-40 Ciclos de histerese e curvas recoil experimentais e simuladas mediante o modelo móvel de Preisach em <i>MA1</i>	169
6-41 Ciclos de histerese e curvas recoil experimentais e simuladas mediante o modelo móvel de Preisach em <i>MA2</i>	170
6-42 Ciclos de histerese e curvas recoil experimentais e simuladas mediante o modelo móvel de Preisach em <i>MA3</i>	171
6-43 Ciclos de histerese e curvas recoil experimentais e simuladas mediante o modelo móvel de Preisach em <i>MA4</i>	172
6-44 Comparação entre os gráficos de Henkel experimentais e calculados mediante o modelo móvel de Preisach em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	173
6-45 Cálculo da magnetização total e as componentes reversível e irreversível para a amostra <i>MA1</i> , utilizando a função analítica 6.6.	174
6-46 Medida de viscosidade magnética em uma amostra de <i>MA3</i> desmagnetizada ac.	178
6-47 Viscosidade magnética em função do campo aplicado e do estado desmagnetizado em <i>MA3</i>	178
6-48 Medida de viscosidade magnética em uma amostra de <i>MA3</i> na curva de desmagnetização.	180
6-49 Viscosidade magnética em função do campo para as ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	180
6-50 Determinação do parâmetro de viscosidade S_v em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ considerando as interações de longo alcance (bolinhas brancas) e desprezando-as (bolinhas pretas).	181
6-51 Determinação do parâmetro de viscosidade S_v em $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ considerando as interações de longo alcance (bolinhas brancas) e desprezando-as (bolinhas pretas).	182

Lista de Tabelas

2.1	Valores aproximados das propriedades magnéticas intrínsecas de SmCo_5 e $\alpha\text{-Fe}$ na temperatura ambiente.	24
2.2	Propriedades magnéticas em ligas de $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})$ preparadas por mecano-síntese, Ref. [38]	47
2.3	Propriedades magnéticas de algumas ligas de nanofases acopladas por troca, fabricadas por resfriamento rápido (r.r.) ou mecano-síntese (m-s). .	48
4.1	Materiais de composição $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$, os tratamentos térmicos e as fases prováveis presentes nas ligas.	86
4.2	Composições nominais e finais das ligas estudadas neste trabalho	87
6.1	Propriedades magnéticas das amostras de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$	141
6.2	Propriedades magnéticas das amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	147
6.3	Parâmetros das distribuições de Preisach analíticas utilizadas nas simulações das histereses nas ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$	168

Capítulo 1

Introdução

A pesquisa no IFUSP, na área de ímãs de terra rara, teve seu início em 1983 no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) quando foi construído um equipamento para fabricar ligas por resfriamento rápido (o *melt-spinner*) para o estudo da coercividade intrínseca de ímãs de Pr-Fe-B. Desde então, foram implantadas várias técnicas para estudar ligas de terra rara-metal de transição, e a pesquisa nesta área se desenvolveu em várias direções interligadas. Como destaque destes esforços, pode-se mencionar o desenvolvimento da tecnologia de produzir ímãs baseados nas fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e SmCo_5 com propriedades de qualidade comercial. Estudos de coercividade e transformações de fase em Nd-Fe-B, Pr-Fe-B e Sm-Fe-Ti resultaram em diversas Dissertações de Mestrado e Teses de Doutorado.

Um novo tipo de material com interessantes propriedades magnéticas surgiu em 1987 [1]. Tratava-se de uma liga isotrópica baseada no sistema Nd-Fe-B. Esta liga, fabricada por resfriamento rápido e posterior tratamento térmico, consistia de uma mistura de fases de alta permeabilidade (α -Fe e Fe_3B) e a fase magneticamente dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2]. A principal particularidade do material encontrava-se na sua magnetização remanente, que está claramente acima do valor esperado, isto é, 50 % da magnetização de saturação. Além disso, apesar da liga possuir quase 75 % at. de fases de alta permeabilidade, a coercividade apresentada pelo material foi de 3 kOe. A característica microestrutural

responsável pelo comportamento mencionado era o tamanho nanométrico dos grãos das fases constitutivas. O pequeno tamanho dos grãos torna importante a interação de troca entre os momentos nos limites entre grãos duros e moles, e aumenta a resistência das fases de alta permeabilidade a inverter sua magnetização.

A partir dos trabalhos mencionados, vários autores (Ref. [3] e [4]) têm tratado teoricamente o problema do acoplamento entre um material magneticamente duro e um outro de alta permeabilidade. Um material magneticamente duro possui uma alta anisotropia, geralmente proveniente da presença de uma terra rara. O material de alta permeabilidade é freqüentemente caracterizado por um alto momento de saturação e baixa coercividade. Se o material possui uma microestrutura onde as duas fases estão em contato íntimo, então é possível produzir um ímã com as melhores características de cada componente: o alto momento do material permeável e a alta coercividade do material duro. Materiais deste tipo foram obtidos para ligas de Nd-Fe-B ([1], [2] e [5]) e Sm-Co ([6] e [7]). Kneller e Hawig [3] chamaram estes materiais de *exchange spring magnets*, devido ao seu comportamento em campos desmagnetizantes próximos ao campo coercivo. Uma amostra, inicialmente saturada e posteriormente desmagnetizada até um certo valor de campo, retorna a um valor próximo da remanência, quando o campo é removido. Aplicando novamente o campo desmagnetizante, gera-se uma curva conhecida como *curva recoil*. A característica reversível destas curvas faz lembrar os comportamentos de molas em sistemas mecânicos, o que originou o nome em inglês *exchange spring magnets*. Em nosso trabalho, chamaremos estes materiais simplesmente de *ímãs nanocristalinos* ou *ímãs nanoestruturados*.

As interessantes propriedades físicas, assim como as possíveis aplicações tecnológicas dos ímãs isotrópicos nanocristalinos, despertaram o interesse pelo seu estudo em muitos grupos de pesquisa, e entre eles, o Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. Duas razões motivaram-nos a estudar ligas nanocristalinas do sistema Sm-Fe-Co. Em primeiro lugar é conhecido que compostos de Fe-Co possuem os mais altos valores de magnetização de saturação, e em segundo lugar, existem várias fases do sistema Sm-Co que são mag-

neticamente duras. Inicialmente tentamos obter ligas de Sm-Fe-Co mediante a técnica de resfriamento rápido. Porém, nossos intentos foram dificultados pelo baixo ponto de ebulição do samário (1900 °C). Esse baixo valor faz com que tanto na mistura dos componentes no forno de arco como na produção das fitas no *melt-spinner*, evapore-se muito Sm. Também, era difícil prever a quantidade deste elemento que evaporaria em uma experiência, de maneira que a obtenção de fitas com composições reproduzíveis tornou-se praticamente impossível. Assim, resolvemos trabalhar com ligas fabricadas mediante moagens de alta energia, técnica conhecida como *mechanical alloying* e que em nosso trabalho chamaremos de *mecano-síntese*. No início, os primeiros estudos foram realizados num conjunto de pós de Sm-Fe-Co que foram moídos pelo grupo do Dr. Jesús M. González, do C.S.I.C. de Madrid. Nestes pós, de composição aproximada $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{19}\text{Co}_{66}$, foram feitos tratamentos térmicos e realizaram-se as primeiras caracterizações magnéticas, que consistiram na medição de ciclos de histerese e curvas de inversão. Medidas similares foram feitas em ímãs sinterizados de SmCo_5 , fabricados no LMM pelo Eng. Sérgio Romero, com o intuito de comparar os comportamentos apresentados por dois sistemas com características microestruturais bem diferentes. As interações magnéticas presentes nos ímãs nanoestruturados foram estudadas com base nos chamados gráficos de Henkel. Estes gráficos mostram o comportamento das remanências desmagnetizantes M_d em relação às remanências isotérmicas M_r das amostras. Visamos a necessidade de contar com uma ferramenta teórica que permita modelar as propriedades magnéticas dos ímãs nanoestruturados. Iniciamos então o estudo do modelo de histerese de Preisach. A aplicação deste modelo em materiais magnéticos de alta permeabilidade é um fato bem conhecido. Entretanto, não encontramos aplicações dele no estudo de materiais coercivos. Mostramos que o modelo, na sua variante chamada de Modelo Móvel de Preisach, foi capaz de reproduzir os gráficos de Henkel observados experimentalmente. Estes estudos iniciais mostraram também a importância de considerar as componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização nos ímãs nanocristalinos.

Paralelamente, o Laboratório de Materiais Magnéticos comprou seu próprio equipa-

mento para mecano-síntese e também uma câmara de atmosfera controlada que permitiu o correto manuseio dos pós envolvidos neste trabalho. Depois de instalar os novos equipamentos, foi possível fabricar os nossos próprios materiais de Sm-Fe-Co. As composições das ligas foram escolhidas próximas de $\text{Sm}_{17}(\text{Fe-Co})_{83}$ visando obter como fase dura no material, o composto $\text{Sm}(\text{Fe,Co})_5$. Depois de algumas tentativas iniciais para nos familiarizarmos com a nova técnica, fabricamos um conjunto de pós amorfos com quatro composições diferentes, com teores crescentes de Fe. As composições das ligas são: $\text{Sm}_{18}\text{Fe}_{11}\text{Co}_{71}$, $\text{Sm}_{18}\text{Fe}_{23}\text{Co}_{59}$, $\text{Sm}_{18}\text{Fe}_{33}\text{Co}_{49}$ e $\text{Sm}_{17}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{43}$. Submetidos a tratamentos térmicos adequados, os pós apresentaram propriedades magnéticas típicas dos ímãs nanocristalinos com acoplamento por troca. Difração de raios X mostrou que a fase principal neste conjunto de ligas é $\text{Sm}(\text{Fe,Co})_7$ e pouca fase de alta permeabilidade está presente. Entretanto, as remanências relativas com valores acima de 0.5 da magnetização de saturação mostraram que o mecanismo de acoplamento de grãos por troca era efetivo também entre grãos de fases duras. O estudo dos processos de magnetização e desmagnetização nos levou a considerar as componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização e da susceptibilidade. Dado que os nossos materiais apresentam normalmente pequenas componentes reversíveis da susceptibilidade, foram feitas algumas comparações com o sistema $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ no qual a susceptibilidade reversível é uma fração importante do total. Na liga $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, a fase predominante é Fe_3B (a qual é magneticamente mole, ou seja, de alta permeabilidade) e temos também a fase dura $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que proporciona coercividade no material.

Com o intuito de aprofundar nosso conhecimento acerca do modelo de Preisach e visando aplicá-lo nos materiais recentemente fabricados, iniciamos uma colaboração com o grupo do Dr. Giorgio Bertotti, do Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris de Torino, Itália. Como fruto desta colaboração, foram determinadas as chamadas distribuições de Preisach das nossas ligas, o que permitiu reproduzir os ciclos menores experimentais, curvas recoil e os gráficos de Henkel. O estudo do relacionamento entre componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização nos permitiu desenvolver

um método simples de avaliar o chamado parâmetro móvel no modelo de Preisach. O fato deste parâmetro ser não-nulo explica os comportamentos histeréticos observados na componente reversível da magnetização. Além disso, a determinação deste parâmetro é necessária para a correta avaliação da viscosidade magnética dos materiais.

No que segue, faremos uma exposição detalhada dos resultados do nosso estudo de ímãs nanocristalinos e a aplicação do modelo de Preisach neste tipo de material. O Capítulo 2 consiste numa revisão bibliográfica das propriedades e características dos ímãs nanoestruturados. As características do modelo de histerese de Preisach, nas suas versões conhecidas como clássica e móvel, são apresentadas no Capítulo 3. No Capítulo 4 se descreve os processos experimentais envolvidos na fabricação das ligas, os tratamentos térmicos aplicados e as caracterizações microestruturais e magnéticas que foram feitas nos materiais estudados. Resultados originais gerais obtidos mediante a análise das componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização, com base no modelo móvel de Preisach, são matéria do Capítulo 5. É no Capítulo 6, entretanto, onde pode ser encontrada a maior parte dos novos resultados originados deste estudo. Começamos esse capítulo com uma discussão detalhada sobre aspectos fenomenológicos das interações magnéticas em ímãs nanoestruturados. Depois, apresentamos as propriedades magnéticas das ligas de Sm-Fe-Co que foram fabricadas na Espanha e no LMM. Seguidamente, mostramos que a aplicação do modelo móvel de Preisach às ligas de Sm-Fe-Co fabricadas no LMM, consegue simular com boa qualidade todos os comportamentos magnéticos estudados. O capítulo finaliza com a apresentação do nosso estudo sobre a viscosidade magnética em ímãs nanocristalinos. Parte desse estudo serve de suporte experimental a nossa discussão inicial sobre interações magnéticas. Finalmente, no Capítulo 7, apresentamos uma discussão dos nossos resultados e propomos estudos posteriores que deveriam ser feitos neste tipo de material, com vista a futuros trabalhos originais.

Capítulo 2

Materiais Magnéticos Nanoestruturados

2.1 Introdução

Iniciamos este capítulo com uma seção mostrando definições das principais grandezas envolvidas no estudo dos materiais magnéticos. Nas seções seguintes, e baseados na literatura existente, faremos uma revisão das características e propriedades magnéticas dos ímãs nanocristalinos dos sistemas Nd-Fe-B, Pr-Fe-B, Sm-Fe-N, Sm-Co e Sm-Fe-Co.

2.2 Definições Básicas em Ímãs Permanentes

2.2.1 Ciclos de Histerese

A importância tecnológica dos ímãs permanentes baseia-se na sua capacidade de produzir forças atrativas ou repulsivas sem contato, atuando através do vácuo ou de materiais não-magnéticos. Eles fornecem fluxos magnéticos sem consumo de energia, o que, em determinadas aplicações, significa ter vantagem sobre os eletroímãs. No sistema *cgs*, a *densidade de fluxo magnético* B dentro de um ímã é a soma vetorial da *magnetização* M

Figura 2-1: Ciclos de histerese para um material magnético genérico: a) fluxo magnético e b) magnetização.

(multiplicada pelo fator 4π) e o *campo magnético interno* H_i :

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}_i + 4\pi\mathbf{M} \quad (2.1)$$

O campo interno H_i é a resultante da soma do campo externo aplicado H_a e o campo dipolar H_M devido à magnetização da amostra. Enquanto a equação 2.1 tem caráter vetorial, normalmente as grandezas $\mathbf{B}$ e $\mathbf{M}$ são medidas na direção do campo interno H_i . Nesses casos, pode-se considerar 2.1 na sua forma escalar: $B = H_i + 4\pi M$.

Na figura 2-1 são mostrados os comportamentos típicos do fluxo magnético B e da magnetização M em função do campo H_i para um material magnético genérico. Estas curvas são conhecidas como os ciclos de histerese do material. Estas figuras mostram que para campos suficientemente altos, o valor da magnetização do ímã alcança o valor de *saturação* M_s , e, nesse estado, todos os momentos do material estão alinhados no sentido do campo. Se depois de alcançado o estado de saturação o campo H_i é levado a zero, a magnetização diminuirá até o valor M_R , chamado de *magnetização remanente*. É importante para um ímã permanente possuir uma alta magnetização remanente, e uma microestrutura que faça com que essa magnetização seja tão resistente quanto possível

Figura 2-2: Curvas de re-magnetização de um ímã de PrFeB.

a campos desmagnetizantes ou mudanças de temperatura. Quando submetido a campos negativos, inicialmente a magnetização do ímã diminuirá de forma *reversível*. Isto significa que se o campo desmagnetizante aplicado é retornado a zero, a magnetização voltará ao valor M_R ou muito próximo desse valor. Para campos desmagnetizantes suficientemente altos, a curva de desmagnetização passa pela *região do joelho* (vide figura 2-1b), e então, o processo de desmagnetização toma caráter *irreversível*. Neste caso, a remoção do campo não leva a magnetização do material ao valor M_R , mas a um valor menor, dependente do valor do campo negativo atingido, e que inclusive pode ser negativo. Para se alcançar novamente a magnetização remanente, é necessário re-magnetizar o ímã. *Curvas de re-magnetização*, as vezes chamadas de curvas de inversão de primeira ordem, são mostradas na figura 2-2.

A resistência de um ímã à desmagnetização (sua dureza magnética) é caracterizada para fins tecnológicos como o valor BH_c , correspondente ao módulo do campo inverso necessário para levar o fluxo magnético a zero (figura 2-1a). Muitos pesquisadores, no entanto, preferem caracterizar a dureza magnética pelo valor MH_c , ou seja, o módulo do campo inverso necessário para levar a magnetização a zero (figura 2-1b).

A desmagnetização de um ímã é um processo físico de muita complexidade e alta-

Figura 2-3: Susceptibilidade magnética correspondente aos segundo e terceiro quadrantes da curva de magnetização: campo coercivo H_c .

mente dependente de cada material considerado. As complexas microestruturas levam normalmente a que o material apresente uma distribuição de campos de inversão da magnetização e, não, um único valor de campo magnético no qual toda a desmagnetização acontece. Esta distribuição de campos de inversão se reflete na forma do ciclo de histerese no segundo e terceiro quadrantes. A *susceptibilidade magnética total intrínseca*, definida como a derivada da magnetização em relação ao campo interno,

$$\chi_{tot}^i = \frac{dM}{dH_i}, \quad (2.2)$$

quando considerada nessa região do ciclo de histerese, é uma aproximação à mencionada distribuição. A figura 2-3 mostra o gráfico da susceptibilidade χ_{tot}^i que corresponde ao material genérico representado na figura 2-1b. A posição do máximo de χ_{tot}^i (correspondente ao valor de campo magnético para o qual a inversão da magnetização é máxima) é, também, uma medida da dureza do material e será chamada em todo este trabalho de *campo coercivo* H_c . Na prática, os valores de $M H_c$ e de H_c são muito próximos.

O principal fator de qualidade de um ímã permanente é dado pelo chamado *produto de energia máximo* $(BH)_{\max}$. Esta grandeza corresponde à área do máximo retângulo

Figura 2-4: Produto de energia máximo de um material magnético.

que se pode traçar no segundo quadrante do ciclo de histerese BH (vide figura 2-4). É simples mostrar que $(BH)_{\max}$ é inversamente proporcional ao volume mínimo de material necessário para produzir um certo valor de campo na região de ar entre os pólos de um ímã [8].

Ainda que $(BH)_{\max}$ seja chamado de produto de energia máximo, a máxima energia armazenada no material, em ausência de campo magnético externo aplicado, é $\frac{1}{2}(BH)_{\max}$. Então, esta grandeza representa um parâmetro para a medida da energia que o material pode armazenar. O limite teórico para o valor de $(BH)_{\max}$ é determinado exclusivamente pela magnetização de saturação, segundo a relação:

$$(BH)_{\max} = 4\pi^2 M_s^2$$

Porém, esse limite somente pode ser alcançado quando a coercividade BH_c satisfaça $BH_c \geq 2\pi M_s$ e se o ciclo de histerese $M(H)$ do material é retangular. Neste caso, $M_s = M_r$. Assim, os bons ímãs permanentes são caracterizados por altos valores do campo coercivo H_c e da magnetização remanente M_r . Na prática existem vários materiais que conseguem alcançar valores de $(BH)_{\max}$ próximos do limite teórico. Entre eles, os ímãs

sinterizados de SmCo_5 chegam a atingir valores de $(BH)_{\text{max}}$ de 80 % do correspondente valor $4\pi^2 M_s^2$ [8].

2.2.2 Energia de Troca e Anisotropia Magnetocristalina

A característica física que define os materiais ferromagnéticos é a existência de uma magnetização espontânea, ou seja, magnetização em ausência de campo magnético aplicado. Esta magnetização, $M_S(T)$, aparece como resultado da *interação de troca* e depende da temperatura. A interação de troca determina que a energia magnética de um conjunto de íons seja menor, quando os momentos magnéticos dos íons estão alinhados de forma paralela (interação ferromagnética) ou antiparalela (interação antiferro ou ferrimagnética). A magnetização espontânea dos materiais ferromagnéticos se anula na *temperatura de Curie* T_c . Assim, pode-se assumir que o alinhamento ferromagnético dos íons é destruído por uma energia da ordem de $k_B T_c$, onde k_B é a constante de Boltzmann. Então, é possível definir um parâmetro A que represente a intensidade de energia de troca entre momentos magnéticos separados por uma distância a (o espaçamento da rede) como:

$$A = \frac{k_B T_c}{a} \quad (2.3)$$

Para a maior parte dos materiais ferromagnéticos úteis, os valores dos parâmetros de troca A não variam por mais de um fator 4.

A origem da coercividade nos materiais magnéticos permanentes encontra-se na propriedade chamada de *anisotropia magnetocristalina*. É conhecido que a orientação da magnetização em monocristais de compostos magnéticos depende da direção entre o campo e os eixos cristalográficos. A orientação relativa entre a magnetização e o eixo cristalográfico principal de uma estrutura, determina o valor da densidade de energia de anisotropia magnetocristalina (as vezes chamada simplesmente de *energia magnetocristalina*). Na ausência de um campo aplicado, a magnetização do monocristal é paralela a uma certa direção, conhecida como direção de fácil magnetização. A energia

magnetocristalina é mínima quando a magnetização é paralela ao eixo de fácil magnetização. Em materiais com estruturas cristalinas uniaxiais, como SmCo_5 (estrutura hexagonal) ou $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (tetragonal), a densidade de energia magnetocristalina se escreve aproximadamente como:

$$E_A = k_0 + k_1 \sin^2 \phi + k_2 \sin^4 \phi + \dots \quad (2.4)$$

onde k_0 , k_1 e k_2 são parâmetros que dependem da temperatura, e ϕ é o ângulo entre a magnetização e o eixo fácil. Quando a magnetização se encontra alinhada com o eixo fácil ($\phi = 0$), a densidade de energia magnetocristalina é mínima (k_0). Para rodar o vetor magnetização até a direção perpendicular ao eixo fácil, é necessário aplicar um campo cujo valor aproximado é:

$$H_A = \frac{2k_1}{M_s} \quad (2.5)$$

Este campo é conhecido como *campo de anisotropia* do material magnético. Uma condição necessária para que um material seja bom candidato a ímã permanente é que possua um alto campo de anisotropia a temperatura ambiente. Materiais com altos campos de anisotropia possuem altos campos coercivos, quando a microestrutura é favorável.

Mesmo que a magnetização espontânea é não-nula a temperaturas menores que T_c , é possível para um material ferromagnético encontrar-se em estados com magnetização macroscópica zero, a $T < T_c$. Isto é devido à existência de diversos *domínios ferromagnéticos* no material, ou seja, regiões microscópicas onde a magnetização espontânea toma direções definidas. A formação espontânea de domínios diminui a energia magnetostática associada ao fluxo magnético produzido pela magnetização, no exterior do material. A região de transição entre domínios com diferentes direções, chamada de *parede de domínio*, incrementa a energia de troca do material, devido ao desalinhamento dos momentos magnéticos. O equilíbrio entre estes dois efeitos concorrentes define os valores da largura δ e a densidade superficial de energia γ das paredes de domínios. Um tratamento teórico simples (ref. [9]) mostra que os valores de equilíbrio de δ e γ para uma

Tabela 2.1: Valores aproximados das propriedades magnéticas intrínsecas de SmCo_5 e $\alpha\text{-Fe}$ na temperatura ambiente.

Propriedade	SmCo_5	$\alpha\text{-Fe}$	Unidades
Magnetização de Saturação M_s	10	20	kG
Coefficiente de Anisotropia k_1	10^8	5×10^5	erg cm^{-3}
Campo de Anisotropia H_A	5×10^5	6×10^2	Oe
Parâmetro de Energia de Troca A	2×10^{-6}	2×10^{-6}	erg cm^{-1}
Energia de Parede de domínio γ	50	5	erg cm^{-2}
Largura de Parede de domínio δ	5×10^{-7}	5×10^{-6}	cm

parede separando dois domínios, cujas magnetizações formam 180° (parede de Bloch), são:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{k_1}} \quad (2.6)$$

$$\gamma = 4\sqrt{A k_1} \quad (2.7)$$

Na tabela 2.1, podem-se comparar as propriedades magnéticas de um típico material magnético duro (SmCo_5) com as de um material de alta permeabilidade ($\alpha\text{-Fe}$).

2.2.3 Curvas *recoil*

Em muitas aplicações se utilizam ímãs submetidos a campos gerados por correntes elétricas reais. Nessas circunstâncias pode acontecer que a magnetização do ímã passe pela região do joelho da curva de desmagnetização, e que depois, ela experimente uma variação periódica. Isto é mostrado na figura 2-5. Inicialmente o estado magnético do material corresponde ao ponto *a* da curva de desmagnetização (acima do joelho). A variação da corrente aplicada faz com que a magnetização mude irreversivelmente para o valor correspondente ao ponto *b*. Então, quando a corrente do circuito volta ao valor inicial, a magnetização passa a ser *c* e não *a*. A subsequente variação periódica da corrente resultará no ímã trabalhando *reversivelmente* ao longo do ciclo menor definido pelos pontos *b* e *c*.

Assim, a operação dinâmica normal de um ímã envolve a mudança da sua magneti-

Figura 2-5: Variação da posição do ponto de operação do ímã com o campo oscilante.

zação ao longo da curva principal de desmagnetização ou ao longo de um ciclo menor da curva BH . Estes ciclos menores são conhecidos como *curvas recoil*. Para fins de desenvolvimento de circuitos magnéticos, é comum assumir que as curvas recoil são essencialmente lineares. Porém, experimentalmente se pode ver que estas curvas envolvem pequenas áreas e produzem, portanto, pequenas perdas magnéticas. Na figura 2-6 são mostradas algumas curvas recoil para Alnico V.

2.3 Ímãs Nanocristalinos

2.3.1 Ímãs de Terra Rara-Metal de Transição

Os principais materiais magnéticos duros modernos são constituídos pela combinação de um metal de transição e uma terra rara. O metal de transição fornece o momento magnético, enquanto a terra rara entra com uma alta anisotropia, por meio do seu campo cristalino. Em 1967 Strnat *et al.* [11] apontaram as propriedades excepcionais do composto YCo_5 para ímãs permanentes. Posteriormente, outros pesquisadores desenvolveram os ímãs de $SmCo_5$ cujo produto de energia máximo é da ordem de 20-25 MGOe. O

Figura 2-6: Curvas recoil em Alnico V, Ref. [10].

novo composto encontrou ampla aplicação na indústria eletrônica. No entanto, fatores econômicos estimularam a busca por um material alternativo para aplicações em maior escala, como por exemplo a indústria automotiva. Isto porque o Sm é uma terra-rara pouco abundante e o Co é um metal estratégico de alto custo e baixa disponibilidade.

A descoberta de um novo material baseado nos elementos Nd, Fe e B, foi anunciada em 1984 conjuntamente por Sagawa *et al.* [12] e Croat *et al.* [13]. A fase principal deste material é o composto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, que possui estrutura tetragonal e anisotropia magnetocristalina uniaxial. Os ímãs permanentes obtidos do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ apresentam propriedades excepcionais. O momento de saturação da liga é $M_s = 16 \text{ kG}$, e os maiores valores de $(BH)_{\text{max}}$ encontrados em ímãs comerciais estão em torno dos 50 MGOe. A viabilidade comercial deste material é maior que a do SmCo_5 , uma vez que Nd é muito mais abundante que Sm, e Fe é mais disponível que Co, com custo muito menor.

Até agora não foi descoberto outro material com um conjunto de propriedades superior ao do NdFeB e que possibilite a utilização em aplicações de ímãs permanentes. No entanto, a pesquisa por novos materiais, onde se incluem os de fases nanométricas

acopladas por troca, continua levando a um melhor entendimento das bases físicas em que se sustentam os materiais magnéticos duros.

2.3.2 Ímãs de Fases Nanoestruturadas

É conhecido que os materiais magnéticos duros normalmente apresentam valores de magnetização de saturação menores que os correspondentes aos magneticamente moles. Esta consideração levou alguns pesquisadores a pensar na possibilidade de combinar num único material a coercividade de uma fase dura e a magnetização de saturação de uma fase de alta permeabilidade. A fase dura proporcionaria coercividade ao material, enquanto que a fase de alta permeabilidade contribuiria com sua maior magnetização de saturação e, se a microestrutura fosse favorável, daria maior estabilidade química para a fase dura, protegendo-a contra a corrosão.

O primeiro material com estas características foi reportado por McCallum *et al.* [1] em 1987. Estes pesquisadores fabricaram por resfriamento rápido, uma liga isotrópica baseada no composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A liga apresentava magnetização remanente em torno de 9-10 kG e produto energético máximo de 20 MGOe.

Em 1988, Coehoorn *et al.* [2] utilizaram a técnica de resfriamento rápido para obter fitas de composição inicial $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$. As fitas foram posteriormente tratadas termicamente a 670 °C por 30 minutos. O material isotrópico resultante apresentava magnetização de saturação de 16 kG, remanência igual a 12 kG e coercividade de 3 kOe. Espectroscopia Mössbauer do material revelou que se tratava de uma mistura de 73% at. de Fe_3B , 12% at. de $\alpha\text{-Fe}$ e 15% at. de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Microscopia eletrônica de transmissão mostrava uma microestrutura com grãos de Fe_3B de tamanho médio de 30 nm e grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de 10 nm. Mesmo que a coercividade do material fosse surpreendentemente alta para uma liga com 88% de fases de alta permeabilidade, a característica mais interessante seria a alta razão entre a magnetização remanente e a de saturação (como mostrado na figura 2-7, $M_r/M_s = 0.75$). Este valor é marcadamente maior que o esperado para um conjunto de partículas de monodomínios de anisotropia uniaxial, não-interagentes. e

Figura 2-7: Curva de desmagnetização do $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ mostrando melhoramento da remanência, Ref. [2].

com os eixos de fácil magnetização aleatoriamente orientados ($M_r/M_s = 0.5$) [14]. Este fenômeno se conhece como *melhoramento da remanência* (em inglês *enhanced remanence*). Considerando que o tamanho nanométrico das partículas não permite que elas possuam paredes de domínios, e que a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é altamente anisotrópica, começou-se a especular se a razão mencionada era consequência das interações de troca entre as nanopartículas. A interação de troca entre os momentos na interface, entre a fase dura e a de alta permeabilidade, faria com que os momentos da fase mole fossem *segurados* pela fase dura no processo de desmagnetização. Isto explicaria a alta remanência observada.

Uma abordagem teórica deste assunto, realizada por Kneller e Hawig [3] em 1991, mostrou que para o mecanismo de troca ser efetivo em materiais com misturas de fases duras e permeáveis, era necessário que o tamanho de grão das fases fosse de poucos nanômetros. Kneller e Hawig estudaram também as propriedades de um conjunto de esferas de fase dura, de alguns nanômetros de diâmetro, disperso numa fase de alta permeabilidade. Estes pesquisadores acharam que com uma fração volumétrica da ordem

de 10 % de fase dura, o sistema teria as características mencionadas no começo desta subseção. Razões da magnetização remanente relativa, $m_r = M_r/M_s$, acima do valor 0.5 calculado por Stoner e Wohlfarth, foram também estimados na referência [3]. Porém, foi mostrado que os valores de m_r podem ser iguais ou maiores que 0.5, dependendo da simetria cristalina da fase mole.

Ainda que apresentando duas fases magnéticas na microestrutura, o ciclo de histerese de um material de fases nanocristalinas acopladas por troca deve mostrar uma curva de desmagnetização suave e côncava, como se tratasse de um material de fase única. Também, pode-se esperar uma considerável parte reversível no segundo quadrante, e que as curvas de inversão possuam altas susceptibilidades. Estas últimas características levaram alguns pesquisadores a estabelecer uma analogia com o comportamento de molas mecânicas, o que gerou o nome de *exchange spring magnets*.

Na referência [15], Fukunaga e Inoue simularam por métodos numéricos o ciclo de histerese de um material com anisotropia uniaxial, composto de 8000 grãos de forma cúbica de aresta L . Na expressão da energia total do sistema, estes pesquisadores consideraram a energia de anisotropia magnetocristalina, a interação de troca entre os grãos vizinhos, a energia magnetostática de cada grão gerada pelo campo desmagnetizante local e a interação de cada grão com o campo externo aplicado. Os resultados da simulação mostraram que tanto a coercividade $M H_c$ como a magnetização remanente relativa m_r dependem fortemente do tamanho de grão L . O campo coercivo reduzido do sistema ($M H_c/H_A$) mostrava uma queda brusca desde um valor aproximado de 0.45, quando $L = 100$ nm, até 0.15, quando $L = 10$ nm. Para a remanência relativa, observou-se um aumento desde 0.6 até 0.9 para a mesma faixa de valores do tamanho de grão. Estes autores concluíram também que a interação magnetostática praticamente não tinha influência no ciclo de histerese do sistema e, portanto, as remanências relativas acima de 0.5 eram produzidas pela interação de troca. Na figura 2-8, extraída do trabalho de Fukunaga e Inoue, é mostrada a relação entre a coercividade reduzida e a remanência relativa para o sistema considerado. O modelo prevê que aumentos na remanência vêm

Figura 2-8: Relação entre coercividade reduzida e remanência relativa no modelo de Fukunaga e Inoue, Ref [15].

acompanhados por coercividades cada vez menores.

Skomski e Coey, [4] em 1993, fizeram um interessante estudo teórico de ímãs acoplados por troca, baseado em cálculo micromagnético. Os autores utilizaram uma expressão para a densidade de energia livre de um material magnético, levando em conta a interação de troca entre momentos, a energia de anisotropia magnetocristalina e a interação entre a magnetização e o campo interno total. Minimizando a energia, eles calcularam o campo de nucleação H_n para a inversão da magnetização de uma partícula esférica de diâmetro D de fase magnética mole dentro de uma matriz anisotrópica (orientada) de fase dura. Os resultados mostraram que H_n diminui com o incremento de D (seguindo um comportamento do tipo D^{-2}). O campo de nucleação mostrava um patamar quando o diâmetro da inclusão era menor ou igual ao tamanho crítico δ_0 de uma parede de Bloch para a fase mole (figura 2-9). Quando se considerou uma distribuição de inclusões esféricas, foi mostrado que se o diâmetro delas era inferior ao valor δ_0 , o campo de nucleação diminuía como consequência da interação entre as regiões de fase mole. Skomski e Coey obtiveram também uma expressão para o produto de energia máximo do sistema. O modelo prevê valores de $(BH)_{\max}$ de até 120 MGOe para um material nanocristalino

Figura 2-9: Campo de nucleação H_n em função do diâmetro D , para uma partícula esférica magneticamente dura, imersa numa fase de alta permeabilidade, Ref [4].

de fase dura orientada, composto de camadas alternadas de $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ (com espessura de 9 nm) e de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (2.4 nm de espessura).

Outra aproximação micromagnética ao problema dos ímãs nanoestruturados de duas fases foi feita pelo grupo de Kronmüller. Na referência [16], se reporta o comportamento de um sistema micromagnético bidimensional formado por um grão de fase de alta permeabilidade, imerso numa partícula de fase magnética dura. A simulação foi feita usando a técnica de elementos finitos, e os valores dos parâmetros utilizados correspondem a α -Fe e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Em concordância com resultados anteriores, os autores encontraram um aumento significativo na coercividade do sistema, com a diminuição do tamanho do grão de fase mole (figura 2-10).

Num trabalho mais extenso, Fischer *et al.* [17] simularam o comportamento magnético de um sistema tridimensional formado por 35 grãos de fases duras e moles em varias proporções. Foi observado que a remanência do sistema diminui (em forma aproximadamente logarítmica) com o aumento do tamanho médio de grão, e cresce em forma linear com a fração volumétrica da fase de alta permeabilidade. A interação via energia de troca entre as partículas melhora a remanência com respeito às partículas isoladas. Isto

Figura 2-10: Campo coercivo de um sistema composto de um grão de fase de alta permeabilidade, imerso numa fase magneticamente dura, Ref [16].

acontece quando o tamanho médio dos grãos duros é menor que o dobro da largura de parede de domínio, e para uma porcentagem significativa de fase magnética mole. A coercividade do sistema, no entanto, cresce inicialmente com o aumento do tamanho de grão e logo diminui em forma logarítmica. Este comportamento foi encontrado para frações volumétricas de fase mole muito próximas de 50 %. Ele foi atribuído à competição entre o acoplamento por troca entre grãos duros e moles (que produz uma suave queda na coercividade com o aumento do tamanho de grão) e o acoplamento entre grãos duros (que melhora a coercividade com o aumento do tamanho de grão). Para frações volumétricas diferentes de 50 %, foi obtida uma diminuição contínua da coercividade com o crescimento do tamanho de grão.

2.3.3 Ímãs Nanocristalinos dos Sistemas Nd-Fe-B e Pr-Fe-B

Posterior aos trabalhos de McCallum *et al.* [1] e Coehoorn *et al.* [2], foram reportadas um grande número de diferentes ligas nanoestruturadas, algumas delas envolvendo misturas de fases duras e de altas permeabilidades, e outras simplesmente fases duras. Além da

técnica de resfriamento rápido, a mecano-síntese de alta energia mostrou-se um método particularmente útil para a obtenção destes materiais. Esta técnica será descrita no Capítulo 4 deste trabalho. No entanto, pode-se dizer que ela consiste na moagem intensa de pós de elementos puros ou intermetálicos para a produção de ligas. As moagens são feitas normalmente em recipientes de aço, na presença de bolas do mesmo material. Os parâmetros importantes na moagem são a velocidade de rotação do moinho, o diâmetro do recipiente, a relação entre a massa dos pós e das bolas e o tempo de moagem. Infelizmente, não parece ser um hábito entre os pesquisadores mencionar os valores de todos ou de alguns destes parâmetros em cada experimento.

O trabalho de Schultz *et al.* [18], descreve a preparação de ligas de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por mecano-síntese a partir de pós de alta pureza. Os pós foram posteriormente tratados termicamente em forno, na faixa de temperaturas entre 500 e 700 °C por tempos que vão de 10 minutos até uma hora. Uma das ligas tratada por 10 minutos a 700 °C mostra uma microestrutura muito refinada, comparável às microestruturas de ligas feitas por resfriamento rápido, com valores para a coercividade MH_c de 13 kOe e $(BH)_{\max}$ de 12.8 MGOe. Porém, a remanência relativa foi de 0.5 aproximadamente.

Outro grupo que estudou intensivamente as propriedades de ligas nanocristalinas de NdFeB foi o de Davies. Manaf e co-autores [5] reportaram medidas de coercividade e remanência em ligas de composição $\text{Nd}_{13.1}\text{Fe}_{82.4}\text{B}_{4.5}$ e $\text{Nd}_{13.2}\text{Fe}_{79.6}\text{B}_{6.0}\text{Si}_{1.2}$. Fitas de espessura entre 13 e 50 μm foram obtidas pela técnica de resfriamento rápido, com velocidades da roda na faixa de 13 a 48 m/s. Difração de raios X mostrou que a única fase presente foi $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Os tamanhos de grão foram menores que 40 nm. Uma correlação interessante entre a coercividade MH_c e o fluxo remanente, para fitas que apresentaram remanências relativas acima de 0.5, é mostrada na figura 2-11. O incremento na remanência vem acompanhada por uma diminuição na coercividade, de maneira aproximadamente linear. Isto concorda, de forma qualitativa, com as previsões do modelo de Fukunaga. Uma vez que o comportamento mostrado na figura 2-11 foi encontrado para ambas as composições estudadas, os autores concluíram que o fenômeno de melhoramento da remanência tem

Figura 2-11: Relação entre melhoramento da remanência e coercividade, em fitas de fases nanocristalinas de NdFeB, Ref [5].

caráter estrutural, e que não depende, em geral, da composição da liga.

Remanências relativas M_R/M_S próximas de 0.78 foram obtidas em ligas de $\text{Nd}_x\text{Fe}_y\text{B}_z$ ($3 \leq x \leq 8$, $80 \leq y \leq 90$, $4 \leq z \leq 15$) por Withanawasam *et al.* [19]. As ligas foram preparadas por resfriamento rápido, com velocidades da roda na faixa de 25-35 m/s, e resultaram em fitas amorfas ou nanocristalinas. As fitas foram tratadas termicamente a 700 °C por 20-60 minutos. A microestrutura final consistiu de grãos nanocristalinos de α -Fe e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ou α -Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e Fe_3B , para as ligas com maior teor de B. Microscopia eletrônica de transmissão mostrava que nas amostras tratadas otimamente, o tamanho médio de grão não superava os 50 nm. Estas fitas possuem aproximadamente 55 % em peso de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e 45 % de α -Fe e apresentaram coercividade de 4 kOe, remanência relativa de 0.71 e produto energético próximo de 10 MGOe. Fitas compostas por 70 % em peso de α -Fe e 30 % de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tiveram coercividade de 2.7 kOe, remanência relativa de 0.78 e produto energético igual a 14.5 MGOe.

Estudos recentes em ligas de $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ e $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, Ref. [20] e [21], mostraram que tratamentos térmicos rápidos são particularmente úteis para produzir microestruturas favoráveis para o melhoramento da remanência e coercividade. Estes tratamentos

são feitos mediante a passagem de corrente elétrica (efeito Joule) em fitas amorfas, durante algumas dezenas de segundos. No trabalho de Altoé e co-autores [20] são reportadas as propriedades magnéticas de ligas de $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ preparadas por resfriamento rápido e posterior tratamento térmico. Uma parte das fitas obtidas (inicialmente amorfas) foi submetida a tratamento térmico convencional, em forno, a $680\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. A outra parte foi tratada mediante efeito Joule, por tempos entre 10 e 600 segundos, na faixa de temperaturas de 650 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Difração de raios X e espectroscopia Mössbauer mostraram que a fase predominante em ambos os conjuntos é Fe_3B (aproximadamente 80% da absorção dos raios gama, corresponde a esta fase), com $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como fase secundária. Nas fitas tratadas convencionalmente foi encontrado também $\alpha\text{-Fe}$. No entanto, nas amostras tratadas via corrente elétrica, a quantidade de fase $\alpha\text{-Fe}$ é escassa, mais encontrou-se a fase cúbica metaestável $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. As melhores propriedades magnéticas das amostras tratadas termicamente, utilizando o efeito Joule, corresponderam às tratadas a $740\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 segundos. Elas apresentaram coercividades próximas de 3 kOe e curvas de desmagnetização suaves, correspondentes a fases acopladas, sendo a remanência relativa de 0.83. Para as fitas tratadas convencionalmente, a coercividade foi aproximadamente 20 % menor, e a remanência relativa alcançou o valor 0.74. Estudo mediante microscopia eletrônica de transmissão [22], mostrou que a microestrutura das fitas obtidas via efeito Joule foi muito mais refinada e homogênea (com tamanho médio de grão de 20 nm), em comparação com as tratadas convencionalmente. Resultados similares foram encontrados para o sistema $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ [21]. Fitas inicialmente amorfas, tratadas usando o efeito Joule, apresentaram coercividades 15 % maiores que as tratadas em forno convencional. O melhor material, tratado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 segundos, mostrou coercividade de 3.5 kOe, remanência relativa de 0.77 e produto energético de 11 MGOe. Neste caso, a coercividade mostrou-se pouco dependente dos tempos e temperaturas do tratamento rápido.

2.3.4 Ímãs Nanocristalinos do Sistema Sm-Fe-N

A técnica de mecano-síntese foi também utilizada para a obtenção de ímãs de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, os quais apresentaram coercividades de até 30 kOe e produtos de energia máxima de 10.9 MGOe [23]. A potencialidade das ligas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ como ímãs permanentes foi demonstrada por Coey e Sun [24]. O $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ tem estrutura cristalina do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, uma temperatura de Curie T_c de somente 116 °C e anisotropia planar. A nitretação produz a mudança para anisotropia uniaxial e uma melhora considerável da temperatura de Curie e da magnetização de saturação. Os valores de ligas de composição $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.9}$ são comparáveis aos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ou melhores: $4\pi M_s = 15.4$ kG (16 kG para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e $T_c=470$ °C (312 °C). Também o campo de anisotropia é significativamente maior, $H_A=210$ kOe comparado com 80 kOe para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A desvantagem desta liga é que ela é metaestável, e se decompõe em nitreto de Sm e α -Fe a temperaturas maiores que 600 °C, o que impede utilizar as técnicas de sinterização para a obtenção de ímãs permanentes destes materiais.

A substituição de parte do Fe por Co em ligas de $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{17}\text{N}_x$ foi estudada por Katter e co-autores [25]. Encontrou-se que o acréscimo de pequenas quantidades de Co ($y \approx 0.2$), nas ligas com $x = 2.7$, melhorava consideravelmente as propriedades magnéticas. Assim, a temperatura de Curie aumentou até 570 °C, a magnetização de saturação quase não mudou (15.5 kG) mas o campo de anisotropia aumentou para 237 kOe.

Nas referências [26] e [27], Ding *et al.* reportaram dados sobre a estrutura e propriedades magnéticas de ligas nanocristalinas de Sm-Fe-N obtidas por mecano-síntese dos pós elementares de Sm e Fe e posterior nitretação. Começando com uma mistura de 5-11 % at. de Sm e 95-89 % at. de Fe, os pós foram moídos por 24 ou 48 horas em moinho de alta energia. O produto da moagem consistiu de uma mistura de α -Fe, de 5 nm de tamanho de grão médio, e uma fase amorfa de Sm-Fe. A fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ cristalizou depois de um tratamento térmico a 600 °C. Um tratamento posterior a 400 °C, em atmosfera de nitrogênio durante duas horas, levou à formação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Para a composição

inicial $\text{Sm}_7\text{Fe}_{93}$, espectroscopia Mössbauer do material mostrou 40% em peso de $\alpha\text{-Fe}$ e 60% em peso de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. O tamanho de grão médio das fases foram próximos a 20 nm. Considerando que a coercividade da liga foi bastante baixa (próxima de 4 kOe), a magnetização remanente relativa foi de 80%. Isto determinou um produto de energia máximo de 26 MGOe. A forma do ciclo de histerese da amostra foi a esperada para um material de duas fases acopladas pela interação de troca. Quando tratadas termicamente a 800 °C, as ligas mostraram uma curva de desmagnetização com dois campos coercivos, o primeiro próximo de 1 kOe (correspondente ao $\alpha\text{-Fe}$) e o segundo entre 20 e 30 kOe (característico da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$). Neste caso, o tamanho médio de grão do $\alpha\text{-Fe}$ foi de 55 nm. Assim, o desacoplamento entre as duas fases parece estar vinculado com o aumento do tamanho de grão da fase mole acima do tamanho crítico de monodomínio, como foi previsto por Kneller e Hawig [3].

2.3.5 Ímãs Nanocristalinos do Sistema Sm-Co

Outro sistema de muita importância, que foi recentemente produzido por mecano-síntese, e resultou em ligas com boas propriedades magnéticas, é o Sm-Co. Wecker, Katter e Schultz [28] reportaram em 1991 ter obtido pela primeira vez ligas de SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ utilizando mecano-síntese. Os pesquisadores começaram com uma mistura de pós de alta pureza de Sm e Co, nas proporções $\text{Sm}_{17}\text{Co}_{83}$ e $\text{Sm}_{11}\text{Co}_{89}$. As moagens foram feitas por 60 horas aproximadamente. O resultado foi uma fase amorfa com pequenas quantidades de Co livre para a primeira liga, e uma matriz amorfa e solução sólida de Co para o $\text{Sm}_{11}\text{Co}_{89}$. As fases amorfas são produzidas por reações de estado sólido *in situ* durante as moagens. Os autores estimam que durante o processo de mecano-síntese, a temperatura das partículas de pó alcança valores entre 300 e 400 °C. Estes valores estão abaixo das temperaturas de cristalização de SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (aproximadamente 550 °C), o que favorece a amorfização das misturas. Somente quando a intensidade da moagem é muito alta, pode se alcançar picos de temperatura acima das temperaturas de cristalização, e então os compostos intermetálicos se produzem diretamente. Os pós resultantes foram

tratados termicamente a temperaturas entre 600 e 800 °C por 30 minutos. Para $\text{Sm}_{17}\text{Co}_{83}$ foi determinado, por raios X, que a fase SmCo_5 se forma diretamente a partir da fase amorfa. Coercividades próximas a 25 kOe foram obtidas para a amostra de $\text{Sm}_{17}\text{Co}_{83}$ tratada a 700 °C, porém, a remanência foi menor que a metade do valor de saturação, provavelmente pela perda de samário (e conseqüente precipitação de cobalto) durante o tratamento. No caso da liga de $\text{Sm}_{11}\text{Co}_{89}$, os tratamentos provocaram a cristalização da fase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e a perda quase total do cobalto livre. A coercividade do material resultante foi de 3 kOe e a remanência relativa foi claramente acima do valor 0.5. O baixo valor do campo coercivo pode ser atribuído ao fato que o campo de anisotropia do $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ é bastante inferior ao correspondente valor da fase SmCo_5 : 65 kOe e 550 kOe respectivamente. Os autores também estimaram o tamanho de grão das fases nos materiais obtidos, utilizando as larguras dos picos de difração de raios X (fórmula de Scherrer). Eles obtiveram valores menores que 100 nm.

Posteriormente ao trabalho descrito acima, Liu *et al.* [29] obtiveram ímãs de SmCo_5 sintetizados mediante reação química de pós de alta pureza de SmF_3 , Co e Ca durante o processo de mecano-síntese de alta energia. A moagem foi feita durante 24 horas com uma relação entre a massa de bolas e a massa de pó de 9:1. A difração de raios X do material moído mostrou a presença de uma matriz amorfa com pequenas frações de fases SmCo_5 e CaF_2 com baixa cristalinidade. Microscopia eletrônica de transmissão revelou que os pós eram compostos de partículas de 0.5 μm de tamanho médio. Cada partícula possuía muitos pequenos cristais orientados de maneira aleatória. Os tamanhos dos cristais foram estimados menores que 10 nm. Depois, os pós foram tratados termicamente a temperaturas na faixa de 600 a 750 °C durante uma hora. Isto melhorou a cristalinidade de ambas as fases. Análise por microscopia eletrônica mostrou que o tamanho de grão aumentou até 20 nm. A amostra tratada a 750 °C revelou uma surpreendente coercividade de 65 kOe, atribuída pelos autores à refinada microestrutura do material. No entanto, devido à presença da fase não-magnética CaF_2 e do Ca residual, a magnetização remanente não era muito alta.

Ding *et al.* [6] e [7] estudaram a formação e propriedades magnéticas de compostos de $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ na faixa entre $x = 0.11$ e $x = 0.24$, obtidos por processos de mecano-síntese de 12 horas de moagem. Os pós resultantes eram amorfos e consistiam de partículas de tamanho médio próximo de $1\ \mu\text{m}$. Eles foram compactados em forma de cilindros e tratados termicamente durante 30 minutos a diversas temperaturas entre 500 e 1000 °C, em vácuo de 2×10^{-7} Torr. Para todas as composições a cristalização teve início entre os 500 e 600 °C, com a formação de grãos nanocristalinos orientados aleatoriamente. Encontrou-se que o sistema $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ forma diversas fases, dependendo da composição da liga e da temperatura do tratamento. A determinação destas fases foi feita mediante análise dos espectros de difração de raios X para as diversas composições. Na faixa de composições mencionada acima, é esperada preferencialmente a presença dos compostos $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e SmCo_5 . A estrutura cristalina do $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ se deriva do SmCo_5 , com estrutura CaCu_5 , pela substituição ordenada de dois átomos de Co (par *dumbbell*) no lugar de um átomo de Sm [30]. Quando a substituição é desordenada, a estrutura do composto $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ se reduz à estrutura cristalina do tipo TbCu_7 . A temperatura de Curie e a magnetização de saturação do $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ com estrutura cristalina TbCu_7 são similares aos da fase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ com estrutura $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [31]. No entanto, o campo de anisotropia é apreciavelmente maior para a fase 1:7 (110 kOe aproximadamente) em comparação com a fase 2:17 (65 kOe).

Na referência [6], Ding e co-autores determinaram que na faixa de composições entre $x = 0.11$ e $x = 0.15$, o composto predominantemente formado era SmCo_7 , para tratamentos térmicos entre 500 e 700 °C. A fase ordenada $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ só se formava quando a temperatura do tratamento superava 700 °C. Por sua vez, SmCo_5 se apresentava como fase minoritária, para tratamentos acima de 500 °C na região entre $x = 0.13$ e $x = 0.15$. A quantidade relativa de SmCo_5 aumentava com a concentração de Sm.

Já na faixa de $x = 0.17 - 0.18$, tratamentos térmicos em temperaturas mais baixas que 800 °C formavam uma mistura das fases SmCo_5 e SmCo_7 e pequenas quantidades de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [7]. Para temperaturas acima dos 800 °C, o produto resultante foi quase

Figura 2-12: Formação de fases, em função da temperatura do tratamento térmico, em ligas do sistema $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ ($x = 0.11 - 0.24$) obtidas por mecano-síntese, Ref. [6] e [7].

monofásico em SmCo_5 (para $x = 0.17 - 0.19$). Para amostras de $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ com concentrações entre $x = 0.20$ e $x = 0.22$, foram encontradas as fases SmCo_5 e Sm_2Co_7 depois de tratamentos entre 600 e 900 °C. A quantidade relativa da fase Sm_2Co_7 aumentava para concentrações de samário próximas de $x = 0.22$. A fase Sm_2Co_7 (estrutura Ce_2Ni_7) possui um alto campo de anisotropia, da ordem de 250 kOe. Porém, a magnetização de saturação de Sm_2Co_7 é menor que da fase SmCo_5 , devido ao seu maior teor de samário. Finalmente, foi determinado que o composto SmCo_3 é a fase principal da liga correspondente a $x = 0.24$ com tratamentos térmicos entre 600 e 900 °C. Em menor proporção também foram encontradas as fases Sm_2Co_7 e SmCo_5 . A figura 2-12 foi montada com base nas fases reportadas nas Refs. [6] e [7] para o sistema $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$. As propriedades magnéticas, representadas pelo campo coercivo, a remanência e o produto energético das ligas de $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ na região $x = 0.11 - 0.15$, são mostradas na figura 2-13. Valores da remanência relativa m_r próximas de 0.8 foram obtidas para as amostras tratadas a temperaturas menores ou iguais a 700 °C. Isto foi atribuído pelos pesquisadores à fina microestrutura das amostras, que favorece o acoplamento via interação de troca entre as fases. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou que as ligas tinham tamanhos

Figura 2-13: Campo coercivo, remanência e produto energético, das ligas de $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ na região $x = 0.11 - 0.15$, Ref. [6].

médios de grãos da ordem de 5 nm. Quando os tratamentos foram feitos a temperaturas maiores, o tamanho de grão aumentou para 20-30 nm. Isto foi acompanhado por uma diminuição da remanência relativa. Os melhores valores de $(BH)_{\text{max}}$ corresponderam às amostras de composição $\text{Sm}_{0.13}\text{Co}_{0.87}$ tratadas a 700 $^{\circ}\text{C}$ (vide figura 2-13).

Remanências relativas acima de 0.5 foram também encontradas nas amostras com $x = 0.17 - 0.18$ tratadas a temperaturas menores que 800 $^{\circ}\text{C}$. Porém, não foram tão grandes como em $x = 0.11 - 0.15$, devido ao incremento da quantidade de fase SmCo_5 presente nas amostras. No entanto, este incremento provocou altas coercividades nas ligas, da ordem de 25-35 kOe, mas os produtos de energia máxima caíram para 13 MGOe (para $x = 0.17$) e 10 MGOe (para $x = 0.18$). Para tratamentos a temperaturas acima

Figura 2-14: Campo coercivo, remanência e magnetização máxima, das ligas de $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$ na região $x = 0.17 - 0.24$. Ref. [7].

dos 800 °C, as coercividades aumentaram para 50-55 kOe. Este incremento foi associado à presença predominante da fase SmCo_5 nas ligas. No entanto, os ciclos de histerese mostraram claramente duas fases magnéticas independentes. A primeira produzindo uma pequena desmagnetização em torno dos 7-8 kOe (causada pela fase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$), e a segunda, com valores de coercividade de 50-55 kOe, correspondente à fase SmCo_5 . Provavelmente, o incremento no tamanho de grão provocou este desacoplamento entre as fases. Isto foi acompanhado por valores da remanência relativos iguais a 0.5.

Na faixa de composições $x = 0.19 - 0.24$, a coercividade e a remanência foram praticamente independentes do tratamento térmico. A maior coercividade, $H_c = 57$ kOe, foi obtida para a amostra de composição $\text{Sm}_{0.19}\text{Co}_{0.81}$ tratada a 800 °C por 30 minutos. Em ligas com concentrações maiores de Sm, a coercividade, a magnetização máxima (medida para o campo aplicado de 120 kOe) e a remanência diminuíram. Isto resultou da presença do composto SmCo_3 como fase principal. A fase SmCo_3 tem baixo momento magnético e baixa temperatura de Curie. Na figura 2-14 estão representados os valores máximos da coercividade, remanência e magnetização máxima, obtidas na região de composições $x = 0.17 - 0.24$ para os tratamentos entre 600 e 1000 °C.

2.3.6 Ímãs Nanocristalinos do Sistema Sm-Fe-Co

É conhecido que a substituição de parte do Co por Fe em ligas de SmCo aumenta o momento magnético do produto e, diminui o custo comercial. No entanto, este aumento na magnetização de saturação é acompanhado por uma diminuição da coercividade. Os valores de M_s e H_c para uma determinada liga de Sm(Fe,Co), vão depender das fases formadas, e da quantidade de Fe presente nas fases. Em termos gerais, a similaridade entre átomos de Co e Fe favorece a substituição do Co por Fe em compostos binários destes dois elementos. Além disso, não existem compostos ternários envolvendo Sm-Fe-Co.

Um estudo da solubilidade do Fe em ligas de SmCo foi feito por Schneider *et al.* em 1985 [32]. As fases de tipo Sm_2M_{17} , SmM_2 e SmM_3 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) estão presentes em ambos os sistemas binários SmCo e SmFe. Foi encontrado que o Co e o Fe apresentam solubilidades completas nas fases $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$, $\text{Sm}(\text{Co,Fe})_2$ e $\text{Sm}(\text{Co,Fe})_3$. Já nas fases SmCo_5 , e Sm_2Co_7 , o Fe apresenta solubilidade parcial. Para SmCo_5 , a solubilidade do Fe encontrada por Schneider *et al.*, está na faixa entre 4 e 10% atômico, e para Sm_2Co_7 é menor que 4% atômico. As fases do tipo 1:5 e 2:7 não existem de forma estável no sistema binário SmFe.

A formação de fases SmFe_2 e SmFe_3 , em pós obtidos por mecano-síntese e posterior tratamento térmico, foi reportada por Murillo e co-autores [33]. As moagens foram feitas durante 20 e 60 horas, começando com pós elementares de Sm e Fe. O resultado foi uma mistura de uma fase amorfa de SmFe com $\alpha\text{-Fe}$. Um posterior tratamento térmico a 700 °C durante uma hora, levou à formação das fases 1:2 e 1:3, com a presença ainda da fase $\alpha\text{-Fe}$.

A influência do teor de Fe nas propriedades magnéticas do composto $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ foi estudado por Perkins e Strässler em 1977 (Ref. [34], [35]). Nas figuras 2-15a e b são representados os comportamentos da constante de anisotropia k_1 e da magnetização de saturação M_s , respectivamente, como função do teor de Fe e a temperatura, em monocristais de $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$. A figura 2-15a mostra claramente que o aumento do

Figura 2-15: Comportamento da constante de anisotropia k_1 (a) e a magnetização de saturação M_s (b) em monocristais de $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$, Ref. [34] e [35].

teor de Fe reduz a anisotropia do composto. A direção de fácil magnetização muda do eixo c , em $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ para o plano basal em $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, e a transição ocorre próxima de $x = 0.5$ em $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ [36]. Na figura 2-15b, pode-se ver como a magnetização de saturação de $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ aumenta com o aumento do Fe na liga.

Um estudo das características magnéticas de compostos de $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})$ foi feito por Street e colaboradores. Na referência [37], Ding e co-autores mostram os resultados de pesquisas feitas em $\text{Sm}_{13}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{87}$ com $0 \leq x \leq 1$. As ligas foram preparadas por mecano-síntese durante 24 horas. Os pós foram compactados em forma de cilindros e tratados termicamente em forno durante 30 minutos, na faixa de temperaturas 500-900 °C. Algumas amostras foram posteriormente tratadas em atmosfera de N_2 , a 400-450 °C durante 12 horas. Os pós correspondentes a composições com teor de Fe $x \leq 0.2$ foram encontrados amorfos depois da moagem. Para concentrações maiores de Fe, as ligas apresentavam uma mistura de uma fase amorfa e uma fase bcc. A proporção desta fase cúbica aumentava com o teor de Fe na liga. Os tratamentos térmicos a temperaturas até 600 °C, em pós com baixa proporção de Fe ($x \leq 0.2$), levaram a formação da fase metaestável $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$. Quando a temperatura do tratamento foi 700 °C, o resultado consistiu de

Figura 2-16: Formação de fases em compostos $\text{Sm}_{13}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{87}$ preparados por mecano-síntese e tratados a diversas temperaturas, Ref [37].

uma mistura de fases 1:7 e 2:17. Para concentrações de Fe maiores, e dependendo desta concentração, os tratamentos até 700 $^{\circ}\text{C}$ produziram a formação de diversas fases (1:5, 2:7, 1:3 e 2:17), acompanhando a fase bcc. Pode-se ver isto na figura 2-16. Tratamentos acima dos 800 $^{\circ}\text{C}$, levaram a formação da fase $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ para todos os teores de Fe.

As ligas com baixo teor de Fe ($x \leq 0.2$) apresentaram coercividades que aumentaram desde 0.5-1 kOe para tratamentos a 500 $^{\circ}\text{C}$, até 10-12 kOe quando os tratamentos foram realizados a 800 $^{\circ}\text{C}$. Tratamentos a 900 $^{\circ}\text{C}$ produziram uma coercividade menor (8-10 kOe), associado provavelmente com o desaparecimento da fase 1:7 e a formação da fase 2:17. O melhoramento da remanência ($m_r > 0.5$) foi encontrado para as ligas tratadas a temperaturas menores que 800 $^{\circ}\text{C}$, ou seja, nas ligas onde a fase 1:7 foi predominante. Esta remanência relativa acima de 0.5, resultou num aumento do produto energético das ligas. O valor de $(BH)_{\text{max}}$ foi de 16-17 MGOe para $\text{Sm}_{13}\text{Co}_{87}$ e 18-19 MGOe para $\text{Sm}_{13}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{87}$. As propriedades magnéticas mais interessantes foram apresentadas

pelas ligas contendo Fe em quantidade $x = 0.3 - 0.4$ e, tratadas a temperaturas menores ou iguais a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Campos coercivos na faixa de $4.7\text{--}6.0\text{ kOe}$ e remanências relativas de $0.7\text{--}0.8$ foram medidas nestas ligas. Além disso, os produtos energéticos máximos foram próximos dos 20 MGOe .

Concentrações maiores de Fe levaram a um aumento na proporção da fase cúbica e, conseqüentemente, a uma diminuição na coercividade das ligas. O campo coercivo caiu de $3\text{--}4\text{ kOe}$ em $\text{Sm}_{13}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{87}$ para $1\text{--}2\text{ kOe}$ em ligas de $\text{Sm}_{13}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{87}$. No entanto, todas estas ligas apresentaram melhoramento da remanência.

A coercividade das ligas com fase $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17}$ (estrutura $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$), formada nos tratamentos a temperaturas acima dos $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, depende fortemente do teor de Fe. O campo coercivo apresentou um máximo de 12 kOe para $x = 0.1 - 0.2$. Para concentrações de Fe $x \geq 0.6$, a coercividade foi desprezível, como conseqüência da mudança de anisotropia uniaxial para planar nas estruturas $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17}$. O efeito da nitretação nestas ligas foi aumentar o campo coercivo de forma considerável para toda a faixa de composições. Para $x = 0.8$, a coercividade alcançou um máximo de 31 kOe .

Posteriormente, Smith e co-autores [38] estudaram as propriedades magnéticas de ligas de Sm-Fe-Co com proporções atômicas Co/Sm de 4.6 e teor de Fe entre 10 e 50% atômico. Os materiais foram obtidos por mecano-síntese dos pós elementares, e posterior tratamento térmico a 600 e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em forno. Nas ligas tratadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, a difração de raios X mostrou uma mistura entre a fase bcc de (Fe,Co) e uma fase $\text{Sm}(\text{Fe,Co})_7$, quando a concentração de Fe esteve entre 10 e 20% atômico. Para 30% at. de Fe, além das já citadas, formou-se a fase $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_7$. No caso das ligas com 40 e 50% at. de Fe, os picos de difração corresponderam à fase $1:7$ e bcc. Nos tratamentos a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, a fase predominantemente formada foi a $\text{Sm}(\text{Fe,Co})_7$, para todos os teores de Fe. No entanto, picos de difração correspondentes à fase bcc de (Fe,Co) apareceram nas composições superiores ou iguais a 30% at. de Fe.

Todas as ligas apresentaram melhoramento da remanência, como se pode apreciar na tabela 2.2. As remanências relativas foram maiores para as ligas tratadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. A

Tabela 2.2: Propriedades magnéticas em ligas de Sm(Fe,Co) preparadas por mecano-síntese, Ref. [38]

Composição	600 °C/30'			700 °C/30'		
	H _c [kOe]	m _r	M _s [emu/g]	H _c [kOe]	m _r	M _s [emu/g]
Sm ₁₆ Co ₇₄ Fe ₁₀	17.5	0.70	97	19.6	0.66	93
Sm ₁₄ Co ₆₆ Fe ₂₀	9.1	0.74	117	11.4	0.63	115
Sm ₁₃ Co ₅₇ Fe ₃₀	6.1	0.73	135	5.9	0.62	134
Sm ₁₁ Co ₄₉ Fe ₄₀	3.1	0.71	150	3.3	0.61	150
Sm ₉ Co ₄₁ Fe ₅₀	1.8	0.66	169	1.2	0.54	169

coercividade das ligas diminui com o aumento do Fe na composição, desde 17-20 kOe para Sm₁₆Co₇₄Fe₁₀ até 1-2 kOe em Sm₉Co₄₁Fe₅₀. Amostras de composição Sm₁₁Co₄₉Fe₄₀ foram também tratadas a 600 °C durante 5-10 minutos, com altas razões de aquecimento (próximas de 250 °C/min) para alcançar a temperatura de tratamento. Microscopia eletrônica de transmissão mostrou que a estrutura destas ligas foi altamente refinada e uniforme (com tamanho de grão médio de 30 nm). Para estas amostras, a coercividade alcançou os 4 kOe e a remanência relativa foi de 0.77. O produto energético foi de 8 MGOe, calculado com a densidade real da amostra, 5.4 g/cm³. Utilizando a densidade teórica do material, os autores prevêem produtos energéticos de 15-17 MGOe para estas composições.

2.4 Resumo

Os materiais de fases nanoestruturadas são fabricados por resfriamento rápido ou mecano-síntese. Isto faz com que sejam isotrópicos. Em geral, eles apresentam as seguintes características:

- Microestrutura composta de uma ou mais fases ferromagnéticas, com tamanhos de grão na faixa de 5-100 nm aproximadamente.
- Quando formados por fases de alta permeabilidade e fases duras, as primeiras aportam seu maior momento magnético. As fases duras são responsáveis pela coercivi-

Tabela 2.3: Propriedades magnéticas de algumas ligas de nanofases acopladas por troca, fabricadas por resfriamento rápido (r.r.) ou mecano-síntese (m-s).

Material	Obtenção	Fases	H_c [kOe]	m_r	$(BH)_{max}$ [MGOe]	Ref.
$Nd_4Fe_{78}B_{18}$	r.r.	Fe_3B $Nd_2Fe_{14}B$ α -Fe	3	0.75	12	[2]
$Pr_4Fe_{78}B_{18}$	r.r.	Fe_3B $Pr_2Fe_{14}B$ α -Fe	3.5	0.77	11	[21]
$Sm_7Fe_{93}N_x$	m-s	$Sm_2Fe_{17}N_x$ α -Fe	4	0.80	26	[26]
$Sm_{13}Co_{87}$	m-s	$SmCo_7$ $SmCo_5$	7	0.80	16	[6]
$Sm_{17}Co_{83}$	m-s	$SmCo_5$ $SmCo_7$	25	0.70	13	[7]
$Sm_{13}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{87}$	m-s	α -(Fe,Co) $Sm_2(Fe,Co)_7$	5	0.75	20	[37]

dade do material.

- A interação de troca nos limites entre grãos é responsável pelo melhoramento da remanência do material (valores da remanência relativa acima de 0.5). Isto somente é possível para tamanhos de grão suficientemente pequenos (da ordem de 20 nm).
- Ainda com mais de uma fase, a curva de desmagnetização é suave e côncava, com um único campo coercivo.
- Além disso, a curva de desmagnetização possui grande reversibilidade, e conseqüentemente, altos valores da susceptibilidade nas curvas recoil.

Foi verificado também que microestruturas refinadas e homogêneas, com pequenos tamanhos de grão, melhoram as propriedades magnéticas do material (remanência e coercividade). Na tabela 2.3 são mostrados os valores de H_c , m_r , M_s , e $(BH)_{max}$ dos principais materiais de nanocristalinos, mencionados nesta revisão.

Capítulo 3

Modelo de Preisach de Histerese

3.1 Introdução

Uma das principais características dos materiais ferromagnéticos é a complexa relação entre o campo magnético aplicado e a magnetização. Além do problema de estabelecer correlações entre os fatores microestruturais de um material e sua resposta magnética, existe a complicação adicional que a magnetização apresenta-se como uma função multirramificada do campo magnético. Experimentalmente pode-se ver que esta grandeza é função tanto do valor instantâneo do campo magnético como da sua história, do valor inicial da magnetização (estado inicial do material) e, em alguns casos, da velocidade de variação do campo aplicado. Estes comportamentos fazem com que desenvolver bons modelos capazes de descrever tal fenômeno, seja uma tarefa complicada.

Podem-se encontrar na literatura várias aproximações que tentam reproduzir diferentes aspectos experimentais da histerese magnética. Ainda que todas elas sejam fenomenológicas, é possível fazer uma distinção (um tanto geral) entre aqueles modelos que são baseados em aspectos micromagnéticos, e os que não. Entre os primeiros, um dos mais utilizados é o Modelo de Nucleação de Kronmüller (Ref. [39]). Este modelo descreve corretamente a coercividade de diferentes tipos de materiais magnéticos, em função da temperatura. No entanto, ele não permite a modelagem de curvas de his-

terese. Aproximações numéricas a problemas micromagnéticos, aplicadas a estruturas magnéticas relativamente simples (em comparação com sistemas reais), permitem obter informação sobre mecanismos de inversão da magnetização. As mais conhecidas entre estas aproximações são o método de Monte-Carlo (Ref. [40] e [41]) e a técnica de elementos finitos (Ref. [42] e [43]). Estes métodos permitem a obtenção de curvas de histerese $M(H)$. Porém, a comparação quantitativa entre estas curvas e as experimentais não faz muito sentido toda vez que o número de momentos magnéticos (ou grãos) que são levados em conta nas simulações, é muito menor que o real.

Dois modelos fenomenológicos são verdadeiramente capazes de simular curvas de histerese de materiais ferromagnéticos com um alto grau de concordância: o modelo de Jiles-Atherton (Ref. [44] e [45]) e os modelos de tipo Preisach. Uma das principais motivações do presente trabalho foi estudar as propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs de fases nanocristalinas, utilizando-se algum modelo que fosse capaz de reproduzir as curvas de magnetização observadas experimentalmente. Assim, os dois modelos mencionados neste parágrafo se apresentavam como possíveis ferramentas para esse propósito. A escolha do modelo de Preisach teve dois fundamentos: em primeiro lugar, não encontramos na literatura que esta aproximação tenha sido aplicada antes na descrição de propriedades magnéticas em materiais magnéticos duros, o que despertou a nossa curiosidade. Em segundo lugar, os resultados das comparações feitas por alguns autores na aplicação de ambos os modelos, sempre se mostraram mais favoráveis para o modelo de Preisach do que para o de Jiles-Atherton ([46], [47]).

Nas seguintes seções, e por ser parte relevante neste trabalho, será apresentada uma detalhada descrição do modelo de Preisach. Também, serão descritas as medidas experimentais necessárias para sua aplicação.

3.2 Modelo de Preisach

O modelo de Preisach foi proposto originalmente por F. Preisach em 1935 [48], como um modelo físico para simular histerese ferromagnética. Hoje, a expressão *modelo de Preisach*, envolve uma série de modelos com diversas características, que apareceram posteriormente como generalizações do modelo original. O fato comum a todos eles é que a curva de histerese de um material é construída como superposição de ciclos retangulares elementares. As variantes incluem modelos para histerese escalar ou vetorial (Ref. [49] e [50]), dependentes ou não da velocidade de aplicação do campo (modelos estáticos ou dinâmicos, Ref. [51]), e com uma ou várias entradas [50]. Também, uma forma puramente matemática do modelo foi desenvolvida pelos matemáticos russos Krosnoselskii e Pokrovskii [52]. A área de aplicação do modelo não é restrita aos materiais magnéticos. Alguns aspectos de fenômenos histeréticos em sistemas mecânicos [53] e materiais supercondutores [54] foram estudados utilizando o modelo de Preisach.

3.2.1 Definição de Histerese

Como é conhecido, os fenômenos histeréticos não são encontrados exclusivamente em materiais magnéticos. Em termos gerais, qualquer situação física onde o valor de uma grandeza seja dependente do valor instantâneo e da *história* de outra, envolve um comportamento histerético.

A fim de dar uma idéia geral do conceito de histerese, será introduzida uma definição formal extraída do livro de Mayergoyz [50], onde é utilizada a linguagem da teoria de control. A definição refere-se a histerese escalar estática, e pode parecer um tanto matemática, mas é consistente com as características próprias da histerese magnética. Considere-se um transdutor que pode ser caracterizado por uma entrada $h(t)$ e uma saída $m(t)$. O transdutor será histerético se a relação $h(t) \rightarrow m(t)$ é uma função não-linear multirramificada onde a transição entre ramos, aparece logo depois que a entrada $h(t)$ toma um valor extremo. Isto é representado na figura 3-1. O termo *histerese estática* significa que

Figura 3-1: Representação gráfica de um transdutor histerético, caracterizado por uma entrada $h(t)$ e uma saída multirramificada $m(t)$.

a velocidade com que é aplicada a entrada $h(t)$, entre cada par de valores extremos, não tem conseqüências nos valores da saída $m(t)$. O problema será *escalar* (unidimensional), quando a entrada varia ao longo de uma direção fixa e a saída seja considerada somente nessa direção.

As não-linearidades histeréticas podem ser classificadas em duas categorias: não-linearidades histeréticas com *memória local* e com *memória não-local*. Nas primeiras, o valor da saída $m(t_0)$ no instante t_0 , e os valores da entrada $h(t)$, para todos os instantes posteriores a t_0 , determinam univocamente o valor da saída para todo $t > t_0$. No caso das não-linearidades histeréticas com memória não-local, o valor da saída para $t > t_0$ depende tanto de $m(t_0)$ e $h(t)$, mas também dos valores extremos pelos quais a entrada já passou (a *história* da entrada).

A histerese magnética em sistemas macroscópicos pertence ao grupo com memória não-local, como pode ser visto simplesmente considerando o seguinte exemplo experimental. A figura 3-2 mostra três curvas de magnetização inicial de uma mesma amostra ferromagnética (SmFeCo), as quais aparecem como resultado de três diferentes estados

Figura 3-2: Curvas de magnetização inicial de uma amostra de SmFeCo, desmagnetizada de três maneiras diferentes: dc^- , ac e dc^+ .

desmagnetizados: dc^+ , dc^- e ac . Para se obter os mencionados estados desmagnetizados $m(0) = 0$, três histórias de campo distintas foram aplicadas. Depois, a curva de magnetização é gerada mediante a aplicação de um campo positivo crescente $h(t)$ (igual para os três casos). A magnetização toma valores diferentes para iguais valores de h , refletindo que o sistema tem memória da história do campo antes de se alcançar o estado desmagnetizado.

O modelo de Preisach de histerese é uma ferramenta poderosa na descrição de fenômenos histeréticos com memória não-local. Isto significa que ele consegue armazenar a informação necessária, que define uma determinada história do campo aplicado, e refletir essa história na curva de magnetização.

3.2.2 Modelo de Preisach Clássico

No modelo de Preisach, um material magnético é representado mediante um conjunto de *entidades* magnéticas caracterizadas por ciclos de histerese retangulares. Algumas vezes, estas entidades são chamadas de partículas magnéticas. Porém, a utilização da expressão

Figura 3-3: Ciclo de histerese correspondente a uma partícula elementar no modelo de Preisach.

partículas magnéticas, não implica necessariamente, fazer referência às partículas físicas (domínios ou grãos, por exemplo) do material que o modelo representa.

A figura 3-3 mostra um dos ciclos elementares mencionados. Como se pode ver, cada entidade magnética possui dois estados estáveis de magnetização, $m = \pm 1$, e dois valores críticos de campo magnético, α e β , que determinam a transição de um estado para o outro. Os campos críticos estão sujeitos à condição $\alpha \geq \beta$ e determinam o campo coercivo da partícula:

$$h_c = \frac{\alpha - \beta}{2} \quad (3.1)$$

Caso a entidade não tenha nenhuma interação com o seu entorno, tais valores devem ser iguais em módulo e com sinais contrários (o ciclo elementar é simétrico). A interação da partícula com a desordem estrutural própria dos materiais reais é representado no modelo mediante um campo magnético $-h_u$ atuante sobre a partícula, que faz com que um dos campos críticos aumente e o outro diminua. Como se pode ver na figura 3-3, este campo, cuja expressão é:

$$h_u = \frac{\alpha + \beta}{2}, \quad (3.2)$$

Figura 3-4: Representação do plano de Preisach $\alpha \geq \beta$, ou seja, a região onde é definida a distribuição $\mu(\alpha, \beta)$.

desloca o ciclo elementar deixando-o assimétrico.

Para determinar o comportamento da magnetização M de um material, em função do campo magnético H e da sua história, é necessário conhecer a distribuição de partículas elementares que representa o material. Esta distribuição é descrita mediante uma função $\mu(\alpha, \beta) \geq 0$, chamada de *distribuição de Preisach*. O valor $\mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$ representa a contribuição à magnetização das partículas cujos campos críticos estão na região $(\alpha, \alpha + d\alpha) \times (\beta, \beta + d\beta)$ do plano de Preisach $\alpha \geq \beta$ (figura 3-4).

Em concordância com o ciclo de histerese elementar, cada entidade magnética do sistema pode ser representada por um operador $\Phi_{\alpha\beta}$, cuja ação sobre o campo H se define como:

$$\Phi_{\alpha\beta}H = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ se } H \geq \alpha \\ -1 \text{ se } \dot{H} > 0 \text{ e } \beta < H < \alpha \\ +1 \text{ se } \dot{H} < 0 \text{ e } \beta < H < \alpha \\ -1 \text{ se } H \leq \beta \end{array} \right\} \quad (3.3)$$

Isto determina que a magnetização de cada partícula dependerá do valor do campo apli-

Figura 3-5: Interpretação geométrica do modelo de Preisach: relação entre o operador $\Phi_{\alpha\beta}$ e o ponto (α, β) do plano.

cado, mas também do sentido no qual o campo está variando. Utilizando esta definição, a magnetização $M(H)$ do sistema pode ser escrita da seguinte maneira:

$$M(H) = \iint_{\alpha \geq \beta} \mu(\alpha, \beta) \Phi_{\alpha\beta} H d\alpha d\beta \quad (3.4)$$

É simples entender como opera o modelo, quando paralelamente à descrição matemática se considera uma interpretação geométrica. Esta interpretação aparece porque cada operador $\Phi_{\alpha\beta}$ tem associado um ponto do plano de Preisach (figura 3-5). Claramente, tanto os operadores como os pontos ficam definidos pelo par de números α e β . Considere-se então o triângulo reto T mostrado na figura 3-5. A hipotenusa é parte da reta $\alpha = \beta$, enquanto o vértice do ângulo reto tem as coordenadas α_0 e β_0 , sendo $\alpha_0 = -\beta_0$. O triângulo T é chamado de triângulo limite e supõe-se que a função $\mu(\alpha, \beta)$ toma valores dentro de T e vale zero na região externa.

Considere-se que no instante inicial $t_0 = 0$, o campo magnético H tem um valor menor que β_0 . Segundo a equação 3.3 se terá $\Phi_{\alpha\beta} H = -1$ para todos os pontos (α, β) no

Figura 3-6: Efeito da aplicação de um campo crescente no plano de Preisach: a linha $\alpha = H(t)$ divide o plano em duas regiões, $S^-(t)$ e $S^+(t)$.

triângulo T . Isto corresponde a ter todas as partículas com magnetização -1 e, representa o estado de *saturação negativa* do sistema. Posteriormente, o campo H é incrementado até um valor H_1 no instante t_1 , de modo que as partículas representadas por operadores com valores de α menores que H_1 terão suas magnetizações invertidas para $m = +1$. Isto faz com que o triângulo T seja dividido em duas regiões: $S^+(t)$ com os pontos (α, β) , para os quais os operadores $\Phi_{\alpha\beta}$ dão resposta $+1$, e $S^-(t)$ onde a resposta é -1 . A divisão é feita pela linha $\alpha = H(t)$ (como se mostra na figura 3-6), que se movimenta da esquerda para a direita quando o campo H se incrementa (notar que, neste caso, $\dot{H} > 0$).

Seguidamente o campo H é diminuído até um valor H_2 no instante t_2 . Agora, as partículas associadas a operadores $\Phi_{\alpha\beta}$, com valores de β maiores que H_2 , invertirão suas magnetizações para -1 . Então, a divisão do triângulo T em conjuntos com valores positivos e negativos se modifica: agora a interface entre os conjuntos $S^+(t)$ e $S^-(t)$, que será chamada de $L(t)$, tem duas linhas, uma vertical e a outra horizontal. A parte horizontal se movimenta de cima para baixo e sua posição instantânea é dada pela linha $\beta = H(t)$, e, neste caso $\dot{H} < 0$. Isto está representado na figura 3-7.

Figura 3-7: Formação da linha $L(t)$ que separa as regiões $S^-(t)$ e $S^+(t)$. A linha vai se formando quando o campo H toma valores extremos.

Assim, quando o sistema é submetido a sucessivas variações do campo aplicado, a informação sobre os valores extremos que o campo atingiu fica acumulada na linha $L(t)$, que separa os conjuntos $S^+(t)$ e $S^-(t)$. Expresso com mais detalhe, cada valor máximo local que o campo H atinge, apaga os vértices de $L(t)$ cujas coordenadas α são menores que esse máximo. Também, cada valor mínimo local pelo qual passa o campo, apaga os vértices de $L(t)$ cujas coordenadas β são maiores que esse mínimo. Então, somente a série *alternada* de extremos dominantes da história do campo H é acumulada pelo modelo de Preisach. Esta importante propriedade se conhece como *propriedade de apagamento* e é consistente com o normalmente observado em medidas experimentais. Ou seja, toda característica do material vinculada à história magnética (por exemplo a estrutura de domínios) pode ser eliminada aplicando um campo de intensidade suficientemente alta. A propriedade de apagamento é exemplificada na figura 3-8, onde se mostra um campo $H(t)$ passando por uma sucessão de valores máximos e mínimos (parte a da figura). A série alternada de extremos dominantes está representada pela sucessão de pontos $\{M_1, m_1, M_2, m_2, M_3, m_3, M_4\}$, onde M_i indica máximos e m_i mínimos. Este conjunto de

Figura 3-8: Formação da linha $L(t)$ mediante uma sucessão alternada de máximos e mínimos do campo aplicado.

pontos determina a forma da linha $L(t)$, que é mostrada na figura 3-8b.

Pode-se calcular a magnetização do sistema, para qualquer valor do campo aplicado, escrevendo a equação 3.4 como:

$$M(H) = \iint_{S^+(t)} \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta - \iint_{S^-(t)} \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta \quad (3.5)$$

sendo que $\Phi_{\alpha\beta}H = +1$ dentro do conjunto $S^+(t)$, e $\Phi_{\alpha\beta}H = -1$ dentro de $S^-(t)$.

Como caso particular, porém importante, pode-se ver que a aplicação de um campo oscilante, de amplitude lentamente decrescente (e de valor inicial maior que α_0), leva a um estado desmagnetizado do sistema. Este estado, chamado de *estado desmagnetizado ac*, é representado por uma linha $L(t)$ infinitesimalmente próxima da curva $\alpha = -\beta$, como se mostra na figura 3-9. Isto se deduz da seguinte propriedade de simetria básica da função de Preisach:

$$\mu(\alpha, \beta) = \mu(-\beta, -\alpha) \quad (3.6)$$

Figura 3-9: Representação do estado desmagnetizado ac, no plano de Preisach.

Esta propriedade é necessária para a correta descrição da simetria apresentada pelos ramos superior e inferior dos ciclos de histerese centrados de materiais reais:

$$M(H) = -M(-H) , \quad (3.7)$$

como é mostrado na figura 3-10.

Outra importante propriedade do Modelo Clássico de Preisach é a chamada *propriedade de congruência dos ciclos menores*. Ela expressa que todos os ciclos menores obtidos variando-se o campo $H(t)$, entre um dado par de valores extremos, são congruentes, ou seja, possuem a mesma forma e área. Isto está representado na figura 3-11. Normalmente, esta propriedade não se vê refletida nos ciclos menores experimentais dos materiais magnéticos, com algumas exceções, como em materiais supercondutores [54]. Na subseção seguinte, se verá que a propriedade de congruência pode tomar uma forma mais débil (e mais próxima aos comportamentos experimentais), no chamado modelo

Figura 3-10: Simetria apresentada pelos ciclos de histerese de materiais reais: $M(H) = -M(-H)$.

móvel de Preisach.

Mayergoyz [50] demonstrou que quando um determinado sistema satisfaz as propriedades de apagamento e de congruência, então, ele pode ser representado pelo Modelo Clássico de Preisach. Assim, o cumprimento destas propriedades é a condição necessária e suficiente para que uma não-linearidade histerética possa ser representada pelo mencionado modelo. Isto se conhece como *Teorema de Representação*. A maneira de modelar ciclos de histerese usando o modelo de Preisach consiste em determinar a função $\mu(\alpha, \beta)$ para o material (de forma experimental, como se discutirá depois, ou, postulando alguma função provável) e resolver a equação 3.5 para uma dada sequência de campos. Por exemplo, considere-se um sistema que parte da saturação positiva, é submetido a um campo desmagnetizante $-H_n$ e, finalmente, o campo é levado a zero (vide figura 3-12). O valor da magnetização, correspondente ao estado final do sistema, é o resultado da avaliação da equação 3.5, utilizando as regiões S^+ e S^- , que aparecem no referido gráfico.

Figura 3-11: Propriedade de congruência: a forma e as áreas dos ciclos menores obtidos entre um certo par de valores de campo, devem ser as mesmas.

Figura 3-12: Exemplo de geração de uma curva de histerese, utilizando o modelo de Preisach.

3.2.3 Modelo Móvel de Preisach

Uma importante melhora no modelo de Preisach original foi feita por Della Torre em 1966 [55]. Nesta época, já eram amplamente conhecidas as boas qualidades do modelo clássico na descrição de curvas de histerese de materiais de gravação magnética. Porém, havia dúvidas acerca da *estabilidade* da distribuição de Preisach, com respeito a mudanças na magnetização. A interpretação do modelo na época era que cada ciclo elementar correspondia a uma partícula de monodomínio do material, e que, na forma da distribuição $\mu(\alpha, \beta)$ estava contida toda a informação referente às interações entre as partículas. Então, as variações em M produziam um estado diferente de interações e, provavelmente, uma mudança na função $\mu(\alpha, \beta)$. Della Torre mostrou que, ao menos em primeira aproximação, isto não acontece. Na referência mencionada, o campo atuante sobre a i -ésima partícula de um sistema, devido a todas as outras, se escreve como:

$$(\vec{H}_M)_i = \sum_{j \neq i} \vec{H}_{ij} \quad (3.8)$$

onde $\vec{H}_{ij}$ é o campo da j -ésima partícula, na posição da partícula i . O campo $\vec{H}_{ij}$ deve ser uma função linear da magnetização $\vec{m}_j$ da partícula j , e das relações geométricas entre ambas. A linearidade entre $\vec{H}_{ij}$ e $\vec{m}_j$ determina que as relações geométricas possam ser representadas por um tensor $T(r_{ij})$. Assim, a equação 3.8 se transforma em:

$$(\vec{H}_M)_i = \sum_{j \neq i} T(r_{ij}) \cdot \vec{m}_j \quad (3.9)$$

O *campo local* atuante sobre a i -ésima partícula, na presença de um campo externo $\vec{H}_a$, será:

$$\vec{H}_i = \vec{H}_a + \sum_{j \neq i} T(r_{ij}) \cdot \vec{m}_j \quad (3.10)$$

O campo $(\vec{H}_M)_i$ varia de partícula em partícula, e pode ser considerado como uma função aleatória da magnetização das outras partículas. Conseqüentemente, Della Torre

tomou $(\vec{H}_M)_i$ como uma variável aleatória e, para descrever seu comportamento, calculou os dois primeiros momentos da distribuição: o valor médio e o desvio quadrático médio da variável. Os cálculos foram realizados fazendo-se a média da equação 3.9, sobre todas as partículas do sistema. Della Torre mostrou que o valor médio do campo de interação é proporcional à magnetização do sistema, tendo a forma [55]:

$$\langle \vec{H}_M \rangle = k \vec{M} \quad (3.11)$$

onde k é chamado de *parâmetro móvel*. O coeficiente k representa uma medida da intensidade das interações de longo alcance presentes no sistema. Como será mostrado, este parâmetro tem um importante papel na interpretação da inter-relação entre as componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização.

Também foi mostrado por Della Torre que o desvio médio quadrático de $(\vec{H}_M)_i$ é independente da magnetização. É bom lembrar que a distribuição de Preisach para partículas não-interagentes deve ser uma função confinada à linha $\alpha = -\beta$ no plano de Preisach. O efeito das interações, então, consiste em espalhar a função sobre o plano inteiro. Assim, o valor médio do campo de interação, determina o *deslocamento* do centro de simetria da função com respeito à linha $\alpha = -\beta$. Por outro lado, o desvio médio quadrático determina o grau de *espalhamento* sobre o plano de Preisach. Desta maneira, o efeito das variações no valor da magnetização sobre a distribuição de Preisach consiste em deslocar a linha de simetria da função, mas sem causar mudanças na sua forma. Uma vez que o campo magnético efetivo atuante sobre cada elemento do sistema depende da magnetização instantânea:

$$\vec{H} = \vec{H}_a + k \vec{M} \quad (3.12)$$

a distribuição $\mu(\alpha, \beta)$ pode ser considerada estável com respeito ao *campo efetivo* 3.12. Pode-se escrever então que $\mu \equiv \mu(\alpha + kM, \beta + kM)$. Os deslocamentos da função de Preisach em função da magnetização originaram o termo *móvel* no nome do modelo.

É possível fazer uma reinterpretação dos resultados anteriores, considerando que a distribuição de Preisach é função dos campos de inversão internos $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ de cada partícula. Estes campos são definidos como:

$$\hat{\alpha} = \alpha + \overline{H}_M$$

$$\hat{\beta} = \beta + \overline{H}_M$$

sendo α e β os campos de inversão que a partícula teria na ausência de interações magnéticas de longo alcance. Para maior simplicidade, e considerando o caso da histerese escalar, se introduz o símbolo $\overline{H}_M$ para a forma escalar do campo da equação 3.11. O campo coercivo de cada entidade não é modificado por esta transformação:

$$\hat{h}_c = \frac{\hat{\alpha} - \hat{\beta}}{2} = \frac{\alpha - \beta}{2} = h_c$$

Porém, o campo de interação sobre a partícula é agora:

$$\begin{aligned}\hat{h}_u &= \frac{\hat{\alpha} + \hat{\beta}}{2} = \frac{\alpha + \beta}{2} + \overline{H}_M \\ \hat{h}_u &= h_u + \overline{H}_M\end{aligned}$$

Esta última expressão mostra um fato importante no modelo móvel de Preisach. O campo de interação atuante sobre as partículas é composto de duas partes: o termo $\overline{H}_M$ representa as *interações magnéticas de longo alcance* no sistema, e é consequência das interações dipolares entre as partículas. O outro termo, h_u , pode ser interpretado como a interação entre a partícula e o seu *contorno microestrutural desordenado*. É importante notar que o modelo móvel de Preisach não é um modelo baseado em considerações micromagnéticas. Não é postulado nenhum Hamiltoniano para as partículas, e, não há nenhuma referência à maneira como elas interagem. No entanto, a reformulação do modelo original feita por Della Torre leva a uma separação explícita entre interações de longo

alcance no sistema e interações que podem ser consideradas como microestruturais.

O campo efetivo H atuante sobre as partículas, no modelo móvel de Preisach de histerese escalar se escreve, em primeira aproximação, como:

$$H = H_a + k M \quad (3.13)$$

e os campos de inversão das entidades magnéticas:

$$\alpha_k = \alpha + k M \quad (3.14)$$

$$\beta_k = \beta + k M$$

Como será discutido na seção seguinte, o sinal de k pode ser tanto positivo como negativo.

Fica evidente que o modelo clássico de Preisach pode ser considerado um caso particular do modelo móvel, com $k = 0$. Assim, na utilização do modelo móvel, podem-se reaproveitar os valores de uma curva de histerese simulada, obtida previamente com o modelo clássico [56]. Para se obter M vs H_a , no modelo móvel, partindo da curva M vs H do modelo clássico, devem ser considerados os eixos não-ortogonais mostrados na figura 3-13. Neste gráfico, a direção do eixo da magnetização, correspondente ao modelo móvel de Preisach, está deslocada um ângulo θ , sendo $\text{tg}(\theta) = k$. Isto permite que os resultados obtidos para o modelo clássico sejam facilmente transformados para o modelo móvel, sem necessidade de calcular novamente as integrais 3.5. Valores positivos de k , produzem deslocamentos angulares em sentido anti-horário nos ciclos de histerese, enquanto que valores negativos levam a deslocamentos horários. Isto é mostrado na figura 3-14.

Como consequência da transformação 3.13, a propriedade de congruência dos ciclos menores, agora, é verificada com respeito ao campo efetivo H [56]. Isto está representado na figura 3-15. Desta maneira, a propriedade é mais próxima do normalmente observado nos experimentos. O teorema de representação de Mayergoyz continua sendo válido para o modelo móvel de Preisach, quando levada em conta esta modificação na propriedade de

Figura 3-13: Obtenção da curva $M(H_a)$, no modelo móvel de Preisach, a partir da curva $M(H)$ do modelo clássico.

Figura 3-14: Deslocamentos do ciclo de histerese, no modelo móvel de Preisach ($k \neq 0$) comparado ao caso clássico ($k = 0$).

Figura 3-15: Propriedade de congruência dos ciclos menores no modelo móvel de Preisach.

congruência.

É importante notar que duas características dos ciclos de histerese calculados mediante o modelo clássico não mudam na passagem para o modelo móvel. Elas são as coercividades ${}_M H_c$, e as áreas dos ciclos. Esta área representa a energia por unidade de volume dissipada pelo material num ciclo sob a aplicação de um campo oscilante. Que a coercividade ${}_M H_c$ não dependa de k , pode ser visto simplesmente da relação 3.13. A área de um determinado ciclo pode ser calculada como

$$A_E = \oint M(H) dH = -2 \int_{-H_p}^{H_p} M(H) dH ,$$

onde é utilizada a propriedade 3.7, de maneira que a integral da direita é calculada utilizando somente o ramo superior do ciclo. H_p é o valor extremo que o campo alcança. Considerando que o campo efetivo atuante é $H = H_a + kM$, o diferencial do campo será:

$$dH = dH_a + k dM$$

Multiplicando ambos os lados por M :

$$M dH = M dH_a + k M dM$$

e integrando no ciclo, chegamos a:

$$\oint M dH = \oint M dH_a + k \oint M dM$$

A segunda integral do lado da direita é sempre nula, de maneira que a energia dissipada é:

$$A_E = -2 \int_{-H_{ap}}^{H_{ap}} M(H_a) dH_a$$

Então, a área do ciclo independe da intensidade das interações de longo alcance.

3.2.4 Determinação Experimental da Função de Preisach

A fim de aplicar o modelo de Preisach para simular curvas de magnetização num material, é necessário conhecer a distribuição $\mu(\alpha, \beta)$. Esta função pode ser determinada a partir de um conjunto de ciclos menores ou, alternativamente, curvas de inversão de primeira ordem, como as mostradas na figura 2-2. Considere-se o ciclo menor mostrado na figura 3-16a. Começando do estado desmagnetizado ac , aplica-se um campo magnético de intensidade α . O estado do sistema é o mostrado no plano de Preisach da figura 3-16b.

A magnetização é calculada como:

$$M(\alpha) = 2 \int_0^\alpha d\alpha' \int_{-\alpha'}^{\alpha'} \mu(\alpha', \beta') d\beta' \quad (3.15)$$

onde é utilizada a propriedade de simetria 3.6 da distribuição μ . A magnetização $M(\alpha, \beta)$ na parte superior do ciclo menor (figura 3-17a) para valores β , tais que $-\alpha \leq \beta \leq \alpha$ é:

$$M(\alpha, \beta) = M(\alpha) - 2 \int_\beta^\alpha d\alpha' \int_\beta^{\alpha'} \mu(\alpha', \beta') d\beta' \quad (3.16)$$

Figura 3-16: a) Ciclo menor, caracterizado pelo campo pico α e magnetização pico $M(\alpha)$. b) Estado no plano de Preisach para calcular $M(\alpha)$.

de acordo com a figura 3-17b no plano de Preisach. A susceptibilidade total do ramo superior no ciclo menor obtém-se (de acordo com a equação 2.2), derivando em relação a β :

$$\chi(\alpha, \beta) = \frac{\partial M(\alpha, \beta)}{\partial \beta} \quad (3.17)$$

$$\chi(\alpha, \beta) = 2 \int_{\beta}^{\alpha} d\alpha' \mu(\alpha', \beta)$$

Agora, derivando novamente, com relação ao *campo pico* α , chega-se a:

$$\mu(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \frac{\partial \chi(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} \quad (3.18)$$

$$\mu(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(\alpha, \beta)}{\partial \alpha \partial \beta} \quad (3.19)$$

Esta expressão relaciona os valores da magnetização $M(\alpha, \beta)$ dos ciclos menores, que depende do campo pico α , e do campo β no interior do ciclo, com a função distribuição

Figura 3-17: a) A magnetização $M(\alpha, \beta)$ no ciclo menor e b) sua representação no plano de Preisach.

de Preisach $\mu(\alpha, \beta)$. Então, 3.19 define um método experimental de determinação de μ . Considere-se o conjunto de N ciclos menores, como o mostrado na figura 3-18, caracterizado por campos picos $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$. Uma determinação numérica da distribuição μ pode ser feita para pontos (α_i, β_{ij}) do plano de Preisach, sendo $\alpha_i \in \{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ e β_{ij} um dos n_j pontos do ciclo α_i tal que $-\alpha_i \leq \beta_{ij} \leq \alpha_i$.

Os valores de μ , calculados pelo método anterior, são posteriormente utilizados para recalculer os ciclos menores. Isto é feito utilizando-se as equações 3.15 e 3.16, substituindo as integrais por somas discretas. É possível definir um erro na determinação de μ como:

$$\varepsilon = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \left[\frac{M_c(\alpha_i, \beta_{ij}) - M(\alpha_i, \beta_{ij})}{M(\alpha_i, \beta_{ij})} \right]^2 \quad (3.20)$$

onde $N_p = \sum_{i=1}^N n_i$ é o número total de pontos considerados, e $M_c(\alpha_i, \beta_{ij})$ são os valores calculados das magnetizações.

A determinação do valor do parâmetro móvel k do sistema, é feita da seguinte maneira.

Figura 3-18: Conjunto de ciclos menores de uma amostra de Sm-Fe-Co.

Os valores $M(\alpha_i, \beta_{ij})$ medidos experimentalmente (vide detalhe na figura 3-18) são expressos em função dos campos α_k e β_k , para algum valor de k (utilizando a equação 3.14). As derivadas de $M(\alpha_k, \beta_k)$ são recalculadas em relação aos parâmetros α_k e β_k (equação 3.19). A nova função μ é utilizada para a reconstrução dos ciclos e o cálculo do erro. O processo é repetido para diferentes valores do parâmetro móvel. Finalmente, o valor de k para o qual o erro $\varepsilon(k)$ é mínimo é considerado o melhor.

3.3 Distribuição de Preisach e Histerese

Em termos gerais, um sistema magnético pode ser representado por um conjunto de N entidades elementares, da maneira anteriormente discutida. Seja $n(h_c, h_u)dh_cdh_u$, o número de entidades com campos característicos na região $(h_c, h_c + dh_c; h_u, h_u + dh_u)$. Então:

$$\int_0^\infty dh_c \int_{-\infty}^\infty dh_u n(h_c, h_u) = N$$

É possível que as entidades possuam valores diferentes da magnetização m_0 , para os

campos h_c e h_u . Então se deve considerar uma distribuição $m_0(h_c, h_u)$. A magnetização média $\bar{m}_0$ das entidades é definida como:

$$\bar{m}_0 = \frac{1}{N} \int_0^\infty dh_c \int_{-\infty}^\infty dh_u m_0(h_c, h_u) n(h_c, h_u)$$

com a condição $\bar{m}_0 N = M_s$.

O produto $m_0(h_c, h_u) n(h_c, h_u)$ pode ser visto como uma *distribuição efetiva* para o sistema. Assim, se redefine a distribuição de Preisach como:

$$p(h_c, h_u) = \frac{m_0(h_c, h_u) n(h_c, h_u)}{M_s}$$

que apresenta a condição de normalização:

$$\int_0^\infty dh_c \int_{-\infty}^\infty dh_u p(h_c, h_u) = 1$$

Em termo das coordenadas h_c e h_u , a relação de simetria 3.6 da distribuição de Preisach é expressa como:

$$p(h_c, h_u) = p(h_c, -h_u) \quad (3.21)$$

de modo que a normalização de p é:

$$2 \int_0^\infty dh_c \int_0^\infty dh_u p(h_c, h_u) = 1 \quad (3.22)$$

Pode-se interpretar $p(h_c, h_u)$ como a função $\mu(\alpha, \beta)$ escrita nas novas variáveis h_c e h_u definidas pelas equações 3.1 e 3.2. O valor da magnetização do sistema, para um determinado campo magnético interno, e uma certa história do campo, é expressa como:

$$M(L) = 2M_s \int_0^\infty dh_c \int_0^{L(h_c)} dh_u p(h_c, h_u) \quad (3.23)$$

O limite superior da integral em h_u , $L(h_c)$, é a linha que divide as regiões S^+ e S^- do

Figura 3-19: Estado magnético do sistema, no plano de Preisach, nas coordenadas (α, β) e (h_c, h_u) .

plano de Preisach, como é mostrado na figura 3-19.

A linha $L(h_c)$, na equação 3.23, contém a dependência da magnetização com o campo efetivo instantâneo e com a história do campo [57]. A mencionada linha é uma função $h_u = L(h_c)$ tal que $L(0) = H$, e cuja forma é determinada pelos valores extremos do campo. Além disso, $\frac{dL}{dh_c} = \pm 1$ em todos os pontos h_c do plano, menos nos quais o campo tomou valores extremos. A linha $L(h_c)$ está sujeita à condição:

$$H - h_c \leq L(h_c) \leq H + h_c \quad (3.24)$$

para todos os valores de h_c . Por causa de variações δH do campo efetivo, pode acontecer que a equação 3.24 não seja obedecida em algum intervalo de valores de h_c . Quando isto acontece, a linha $L(h_c)$ se modifica numa quantidade $\delta L(h_c)$ tal que, nesse intervalo, $L(h_c) = H + h_c$ quando $\delta L(h_c) < 0$ ou $L(h_c) = H - h_c$ se $\delta L(h_c) > 0$. Isto é ilustrado na figura 3-20 para $\delta L(h_c) < 0$.

A distribuição $p(h_c, h_u)$, dependendo do sistema estudado, pode em alguns casos ser

Figura 3-20: Mudança da linha $L(h_c)$ devido a uma variação do campo interno.

fatorada de maneira compatível com a simetria 3.21. Uma destas fatorizações se expressa da seguinte maneira:

$$p(h_c, h_u) = f(h_c + h_u)f(h_c - h_u) \quad (3.25)$$

o que é equivalente a considerar $\mu(\alpha, \beta) = f(\alpha)f(-\beta)$. Esta fatorização expressa a independência estatística entre os campos de inversão das entidades magnéticas. Distribuições de Preisach com esta característica são encontradas no estudo das propriedades de materiais magnéticos moles, como FeSi (Ref. [58]).

Outra importante fatorização é:

$$p(h_c, h_u) = f(h_c)g(h_u) \quad (3.26)$$

onde $g(h_u)$ é uma função par. Esta propriedade pode ser apresentada por sistemas de pequenas partículas interagentes, onde as coercividades das partículas individuais não são afetadas pelas interações. Como veremos, esta última fatorização descreve muito bem as propriedades magnéticas em sistemas nanocristalinos. Exemplos de distribuições de Preisach com as fatorizações 3.25 e 3.26 são mostradas na figura 3-21.

Figura 3-21: Exemplos de distribuições de Preisach. a) propriedade de fatorização $p(h_c, h_u) = f(h_c + h_u)f(h_c - h_u)$ b) propriedade de fatorização $p(h_c, h_u) = f(h_c)g(h_u)$.

Capítulo 4

Aspectos Experimentais

4.1 Introdução

Um dos objetivos da presente tese foi o estudo das propriedades magnéticas de ligas nanocristalinas de Sm-Fe-Co. Como mencionamos no capítulo introdutório, a fabricação de fitas de Sm-Fe-Co por resfriamento rápido é um processo de difícil realização devido ao baixo ponto de fusão do samário. A evaporação deste elemento durante a fusão no forno de arco e, posteriormente, no *melt-spinner*, provoca perdas que dificultam o controle e reprodutibilidade da composição da liga. Isto nos levou à fabricação dos compostos utilizando a técnica de mecano-síntese (*mechanical alloying*). Inicialmente estudamos materiais previamente moídos na Espanha. Posteriormente os equipamentos necessários para as moagens e manuseio dos pós foram adquiridos e instalados no LMM. Conseguimos produzir amostras com propriedades magnéticas comparáveis ou melhores às mencionadas em publicações de outros autores.

No presente capítulo é feita uma descrição da técnica de mecano-síntese, e também, das técnicas experimentais utilizadas na caracterização magnética das ligas nanocristalinas de Sm-Fe-Co sob estudo neste trabalho.

4.2 Técnica de Mecano-Síntese

4.2.1 Aspectos Gerais

É conhecido que materiais magnéticos com grãos pequenos possuem coercividades altas. Em geral, microestruturas de grãos nanocristalinos são obtidas mediante tratamentos térmicos de curta duração, feitos sobre materiais previamente amorfizados. A técnica de amorfização mais comum é o resfriamento rápido. No entanto, nos últimos anos, a técnica de mecano-síntese, que também permite obter ligas amorfas, foi recebendo uma crescente atenção.

A técnica de mecano-síntese foi introduzida em 1968 por John S. Benjamin [59], mas foi L. Schultz quem a utilizou para fabricar ligas de terra rara-metal de transição para ímãs permanentes (Ref. [60], [61]). Basicamente, a técnica consiste na moagem intensa de pós de elementos puros ou intermetálicos. A moagem é feita mediante bolas de aço, ou outro material duro, colocadas junto com os pós num recipiente, geralmente do mesmo material que as bolas. O recipiente rola com uma determinada velocidade angular e o processo transfere energia para os pós. Os principais parâmetros envolvidos na moagem são: a razão de massas entre as bolas e os pós, a velocidade de rotação do recipiente, e o tempo de moagem. Durante a moagem as partículas de pó estão sujeitas a dois processos, fratura e solda à frio. Os dois processos devem acontecer, aproximadamente, em equilíbrio dinâmico, o que faz com que os parâmetros da mecano-síntese e a composição da liga devem ser bem específicos, de maneira a se obter resultados reproduzíveis. Correlações entre a energia transferida e o produto obtido no processo de mecano-síntese foram obtidas por Burgio *et al.* [62] para o sistema Fe-Zr, e por Liu *et al.* para $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{66}$ [63]. Estes estudos mostram que tais correlações são muito específicas para as ligas e, ainda, para os sistemas de moagens utilizados em cada caso.

Em geral, o produto da reação no estado sólido produzida pela moagem é uma fase amorfa [61] ou, em alguns casos, certas fases intermetálicas (as que podem ser amorfizadas com tempos de moagem maiores). Também, a técnica de mecano-síntese permite

a obtenção de fases que não são produzidas por outras técnicas, ou que são de difícil obtenção. A moagem é acompanhada por fortes processos de difusão ativados mecanicamente, os quais contribuem significativamente para a formação da liga. A morfologia dos pós, que resultam da mecano-síntese, mostra uma estrutura de camadas. A espessura dessas camadas diminui, podendo desaparecer, com tempos de moagem suficientemente longos.

4.2.2 Equipamento de Mecano-síntese

O sistema utilizado no Laboratório de Materiais Magnéticos para fazer as moagens de alta energia é o moinho planetário Fritsch Pulverizette 5 (vide figura 4-1). O equipamento consiste de um suporte giratório em forma de disco, que possui quatro compartimentos nos quais se colocam os recipientes com os materiais para serem moídos. Estes recipientes consistem em cilindros de aço inoxidável de 500 ml de capacidade, com tampas do mesmo material. Nos cilindros, além dos pós, se colocam as bolas, também de aço inoxidável, de 20 mm de diâmetro. Um esquema simplificado do funcionamento do sistema é mostrado na figura 4-2. As moagens são feitas utilizando-se dois ou quatro recipientes cada vez, para evitar problemas com a estabilidade do disco giratório. Como as direções de rotação do recipiente e do disco são opostas, as respectivas forças centrífugas que provocam são sincronizadas e opostas. A moagem é feita pelo atrito entre o material e as paredes do recipiente, e pelo impacto dos pós quando são expelidos para o lado oposto da parede do recipiente (figura 4-2). Estes impactos são intensificados pelas bolas dentro do recipiente.

A rotação do disco de suporte é controlado eletronicamente por um dispositivo que regula a velocidade angular do disco entre 0 e 360 rpm. O moinho pode operar em modo permanente, ou alternando tempos de rotação e detenção, os quais também são controlados eletronicamente.

A instalação do equipamento de moagem, assim como as melhorias que foram introduzidas para o nosso trabalho específico, foram feitas com a colaboração do Eng. Sérgio Romero.

Figura 4-1: Fotografia do moinho planetário Fritsch Pulverizette 5.

Figura 4-2: Esquema do princípio de funcionamento do moinho para mecano-síntese.

Todo o manuseio dos pós foi feito dentro de uma câmara de atmosfera controlada (*glove box*), fabricada pela Labconco, modelo 51218-00. A figura 4-3 mostra uma fotografia deste equipamento. A câmara possui filtros para a absorção de oxigênio e umidade. A atmosfera de trabalho dentro da câmara foi de argônio, com conteúdos de água inferiores a 100 ppm e oxigênio menor que 5 ppm.

Os recipientes originais do equipamento de moagem possuíam tampas simples que encostavam nos cilindros através de o-rings. Manípulos com porcas faziam pressão sobre as tampas, fechando-as. Nestes recipientes fizemos nossas primeiras ligas. Porém, os pós obtidos nas primeiras moagens mostraram um alto teor de oxigênio e nitrogênio (aproximadamente 22000 ppm e 10000 ppm, respectivamente). As medidas de oxigênio e nitrogênio foram feitas no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, mediante um analisador LECO TC30. Na busca da causa para valores tão altos destes elementos nos pós, fizemos medidas nos elementos puros que estávamos utilizando nas moagens. Os valores encontrados foram totalmente razoáveis. O Fe apresentou 2700 ppm de O_2 e 250 ppm de N_2 . No Co as quantidades foram 2800 e 300 ppm, respectivamente. No Sm, por sua vez, os teores de ambos os gases foram menores que 500

Figura 4-3: Fotografia da câmara de atmosfera controlada utilizada em nosso trabalho.

ppm. Concluimos que o problema estava na vedação dos recipientes. Conseqüentemente, fabricamos novas tampas para eles. Estas tampas são rosqueadas nos cilindros e, também neste caso, o contato entre a tampa e o recipiente fica vedado por um o-ring para evitar vazamentos. Além disso, colocamos duas válvulas na tampa para a entrada e saída de argônio, de maneira que as novas moagens foram feitas em atmosfera controlada. Duas fotografias do recipiente e sua nova tampa são mostradas nas figuras 4-4 e 4-5. Com os recipientes modificados, os teores de O_2 e N_2 nos pós diminuíram de forma considerável. Os novos valores foram 3000 ppm de oxigênio e 500 ppm de nitrogênio, aproximadamente.

4.3 Obtenção das Ligas de Sm-Fe-Co

4.3.1 Ligas de $Sm_{14.5}Fe_{19.3}Co_{66.2}$

Nossos primeiros estudos de ligas de Sm-Fe-Co foram feitos em materiais fabricados por mecano-síntese pelo grupo do Prof. Jesús M. González, do CSIC de Madrid. Estes materiais foram fabricados por moagens de 30 horas num moinho Fritsch Pulverisette-7. A razão entre a massa das bolas e a massa dos pós foi aproximadamente 25. A difração de raios X mostrou que os pós resultantes eram amorfos. Todos os difratogramas neste trabalho foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica da USP, do Prof. Henrique Khan. Os difratogramas foram obtidos num equipamento Philips, modelo PW1710, com radiação $CuK\alpha$. Para isto tivemos a colaboração da geóloga Gabriela C. Franzaglia. As composições das ligas foram determinadas mediante a técnica EDX (*X-Ray Energy-Dispersive Analysis*) por meio de uma microsonda instalada no microscópio de varredura do Laboratório de Caracterização Tecnológica. Nesta técnica, o feixe de elétrons do microscópio incide sobre uma região da amostra e os raios X produzidos são detectados por um detector de Si(Li). O espectro de raios X é característico dos elementos presentes na região analisada. A proporcionalidade entre a energia dos fótons produzidos

Figura 4-4: Fotografia de um dos recipientes e sua tampa modificada, utilizados nas moagens de pós de Sm-Fe-Co.

Figura 4-5: Detalhe das bolas e os pós dentro do recipiente.

Tabela 4.1: Materiais de composição $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$, os tratamentos térmicos e as fases prováveis presentes nas ligas.

Amostra	Tratamento Térmico	Fases Prováveis
<i>MO1</i>	640 °C / 15 minutos	$\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$, $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_5$, $\alpha\text{-(Fe,Co)}$
<i>MO2</i>	730 °C / 15 minutos	$\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$, $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$
<i>MO3</i>	750 °C / 15 minutos	$\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$, $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$

e o número de pares elétrons-buracos gerados na amostra permite determinar a quantidade presente de um elemento num composto com um erro aproximado de 0.1% at (Ref. [64]). Em nosso caso, a medida foi feita em três pontos diferentes de cada amostra e o erro considerado é a média dos três valores obtidos. A composição destas ligas foi $\text{Sm}_{14.5\pm 0.1}\text{Fe}_{19.3\pm 0.1}\text{Co}_{66.2\pm 0.1}$. Posteriormente, os pós foram prensados em forma de cilindros de aproximadamente 3 mm de diâmetro e 1 mm de altura. Depois, os cilindros foram tratados termicamente (da maneira que se descreve na subseção seguinte) nas temperaturas de 640 °C (amostras *MO1*), 730 °C (amostras *MO2*) e 750 °C (amostras *MO3*). Os materiais resultantes mostraram boas propriedades magnéticas e as características esperadas para os ímãs de fases nanocristalinas acopladas por troca.

Tivemos o problema de não ter material suficiente desta composição. Então, não foi possível realizar estudos de raios X nas amostras tratadas termicamente para determinar as fases presentes. Entretanto, podemos nos basear nos estudos de Ding *et al.* (Ref. [37]) para $\text{Sm}_{13}(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{87}$, que com $x \simeq 0.2$ resulta em uma composição razoavelmente próxima da nossa. Estes autores determinaram que para tratamentos na faixa de temperaturas de 500 °C até 700 °C, as fases predominantes são $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$, $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_5$ e $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ (vide figura 2-16). Para tratamentos acima dos 700 °C, as fases predominantes são $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ e $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$. Isto é mostrado na tabela 4.1.

4.3.2 Ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$

As boas propriedades apresentadas pelos pós fabricados na Espanha foram a motivação para continuar estudando estas ligas magnéticas. Com a compra e instalação do moinho

Tabela 4.2: Composições nominais e finais das ligas estudadas neste trabalho

Composição nominal	Denominação	Composição final
$\text{Sm}_{17}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{73}$	<i>MA1</i>	$\text{Sm}_{18.1\pm0.4}\text{Fe}_{11.0\pm0.3}\text{Co}_{70.9\pm0.9}$
$\text{Sm}_{17}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{63}$	<i>MA2</i>	$\text{Sm}_{18.4\pm0.2}\text{Fe}_{23.4\pm0.6}\text{Co}_{58.2\pm0.7}$
$\text{Sm}_{17}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{53}$	<i>MA3</i>	$\text{Sm}_{18.2\pm0.5}\text{Fe}_{33.2\pm0.6}\text{Co}_{48.6\pm0.7}$
$\text{Sm}_{17}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{43}$	<i>MA4</i>	$\text{Sm}_{16.7\pm0.4}\text{Fe}_{40.3\pm0.4}\text{Co}_{43.0\pm0.3}$

já descrito, tivemos condições para fabricar os nossos próprios materiais. Para se obter as ligas amorfas de Sm-Fe-Co, foram utilizados pós de elementos puros da Alfa Aesar com as seguintes características:

- Sm: tamanho de partículas -40 mesh , pureza 99.9%, Lote E19E06
- Fe: tamanho de partículas $10\text{ }\mu\text{m}$, pureza 99.9+%, Lote H29E37
- Co: tamanho de partículas -150 mesh , pureza 99.8%, Lote J24E08

O processo de pesagem, colocação dos pós nos recipientes, e fechamento das tampas sempre foi feito dentro da câmara de atmosfera controlada. Depois, os recipientes eram levados para fora, as tampas ajustadas, e faziam-se cinco purgas de argônio antes de se levar os recipientes para o moinho.

As composições das ligas foram escolhidas próximas de $\text{Sm}_{17}(\text{Fe},\text{Co})_{83}$. Isto porque pretendia-se que a fase magneticamente dura presente nas ligas fosse $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_5$. Assim, foram estudadas ligas de SmFeCo com as quatro composições atômicas iniciais mostradas na tabela 4.2.

No começo fizemos um estudo empírico dos valores dos parâmetros que controlam a moagem. Começamos trabalhando com 5 gramas de material e quatro bolas de aço. A massa de cada bola é 31.1g aproximadamente, o que dá uma razão entre a massa das bolas e a massa dos pós próxima de 25. Um dos problemas encontrados foi que o processo de moagem produz um desgaste natural das bolas e das paredes do recipiente. Isto provoca a incorporação de Fe nas ligas. O incremento relativo de Fe depende do tempo de moagem, da velocidade de rotação do disco e da quantidade de massa inicial da mistura de pós.

Para se ter uma idéia do grau de desgaste em cada moagem, sempre medimos a massa das bolas antes e depois de cada experiência. Observamos também que altas velocidades de rotação do disco (> 300 rpm) levavam a perdas de massa muito grandes nas bolas. Assim, trabalhamos com velocidades de rotação de 280 rpm, onde esse problema deixava de ser apreciável. Levando a massa inicial da mistura de pós a 10 g (e quatro bolas no recipiente), o problema do aumento de Fe nas ligas foi razoavelmente controlado. Então, a razão entre as massas das bolas e os pós foi de 12.5. Após as moagens, encontramos a maior parte da massa dos pós nas paredes e nas bolas. No entanto, o material se desprendia com facilidade utilizando-se uma espátula. Normalmente, 80 % da massa inicial dos pós foi recuperada.

O tempo das moagens foi fixado em 30 horas, de acordo com nossa experiência prévia com os pós trazidos da Espanha. O estado cristalino dos pós (antes e depois dos tratamentos térmicos) foi determinado por difração de raios X. As amostras, em forma de pó, foram depositadas em lâminas de vidro por meio de adesivo sintético (cola). Os difratogramas foram gerados no intervalo de 2θ de 10° até 90° . Para determinar se os pós eram amorfos, foi utilizado um tempo de contagem de 5 segundos com um passo angular de 0.05° . Para a determinação das fases presentes nas amostras finais, o tempo de contagem foi de 40 segundos e o passo angular de 0.02° .

Com os pós finais, foram confeccionadas amostras em forma de pequenos cilindros de 3 mm de diâmetro e altura na faixa de 0.4-1.2 mm. Para isto, fizemos uma pequena prensa que podia ser manipulada dentro da câmara de atmosfera controlada (vide fotografia na figura 4-6). Assim, os pós só eram retirados para a atmosfera normal depois de terem sido prensados, o que diminuía a possibilidade de oxidação e contaminação com nitrogênio nas amostras. As densidades das amostras estão na faixa de 5.5-6 g/cm³, o que representa 60-70 % da densidade teórica destes materiais (aproximadamente 8.4 g/cm³).

As composições finais das ligas foram determinadas por meio de EDX como foi explicado na subseção anterior. Os resultados são mostrados na tabela 4.2. Na segunda coluna da tabela, aparecem as denominações das ligas que utilizaremos no resto do trabalho.

Figura 4-6: Fotografia da prensa utilizada para a fabricação das amostras de Sm-Fe-Co.

Figura 4-7: Micrografia de uma amostra de $\text{Sm}_{18.2}\text{Fe}_{33.2}\text{Co}_{48.6}$

Também, a microscopia eletrônica de varredura permitiu determinar o tamanho das partículas que constituem os pós finais. Como exemplo, uma fotografia de uma amostra de *MA3* pode ser vista na figura 4-7. Em todos os casos o tamanho das partículas encontra-se na faixa de 1-20 μm .

Análise térmica diferencial foi feita em amostras das quatro composições, num equipamento Netzsch modelo 404 S, na faixa de temperaturas de 30^oC a 1100^oC. A taxa de aquecimento foi de 10 K/min. A figura 4-8 mostra que os processos de cristalização começam depois dos 500^oC. Isto está de acordo com o encontrado por Smith *et. al* (Ref. [38]).

Para se obter as fases nanocristalinas, foram feitos tratamentos térmicos de curta duração em forno convencional. As amostras, protegidas por folhas de Tântalo, foram colocadas num tubo de quartzo. Depois, mediante uma bomba difusora Edwards 63, fazia-se vácuo no tubo durante 12-24 horas. A pressão final, determinada através de um sensor iônico Edwards CP 25 EK, era inferior aos 10⁻⁵ torr. Os tratamentos consistiram em recozimentos num forno resistivo Lindberg 54232 por tempos de 15 a 30 minutos, no intervalo de temperaturas compreendido entre 600 ^oC e 800 ^oC. A temperatura foi deter-

Figura 4-8: Análise Térmica Diferencial nas amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$.

minada, colocando-se um termopar de Cromel-Alumel em contato com a folha de tântalo, que envolvia as amostras. Normalmente, um tratamento típico consistia de aproximadamente 5 minutos até a temperatura alcançar o valor do tratamento. Depois decorria o tempo de tratamento. Como exemplo, a figura 4-9 mostra a temperatura em função do tempo para um conjunto de amostras de *MA1*, *MA2*, *MA3*, *MA4* tratadas durante 25 minutos a 700 $^{\circ}\text{C}$ (as amostras estudadas). Depois de transcorrido o tempo de tratamento, o tubo de quartzo era retirado rapidamente do forno e colocado num recipiente com água, para que as amostras alcançassem a temperatura ambiente de maneira rápida. A fim de determinar se o tratamento térmico provocava contaminação com O_2 e N_2 nas amostras, foram realizadas medidas da presença destes elementos em amostras não tratadas e tratadas termicamente. Em média, o teor de oxigênio nas amostras foi de 2000-3000 ppm e a quantidade de nitrogênio esteve na faixa dos 400-900 ppm. Podemos considerar estes valores razoavelmente baixos e comparáveis com os apresentados por ligas de SmCo_5 obtidas por sinterização no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. Os

Figura 4-9: Exemplo de um tratamento térmico das amostras de Sm-Fe-Co estudadas nesta tese.

resultados foram similares para as amostras não tratadas e tratadas termicamente. Isto mostra que as oxidações e contaminações com nitrogênio (ainda que baixas) acontecem, preferencialmente, no processo de fabricação do material e não durante os tratamentos térmicos.

4.3.3 Determinação das Fases em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$

A fim de determinar as fases presentes nas amostras de Sm-Fe-Co fabricadas no LMM, obtivemos espectros de difração de raios X de cada composição estudada. Na figura 4-10 são mostrados os quatro espectros. Pode-se ver na figura a similitude das quatro ligas. Para o processo de identificação das fases contamos com a valiosa colaboração do Prof. A. C. Neiva e da Srta. R. K. Murakami. A identificação dos picos de difração foi feita a partir da comparação entre os espectros experimentais e espectros teóricos. Estes espectros teóricos foram calculados pelo Prof. A.C. Neiva utilizando o programa

DBWS (Ref. [71]), que permite fazer simulações pelo método Rietveld. Espectros teóricos foram simulados para as fases SmCo_5 , Sm_2Co_7 (romboédrica com estrutura Er_2Co_7), Sm_2Co_7 (hexagonal com estrutura Ce_2Ni_7), SmCo_2 (cúbico), $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (romboédrica com estrutura $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) e SmCo_7 (estrutura TbCu_7). Os dados das posições atômicas para os espectros simulados foram obtidos da Ref. [72].

A comparação entre os espectros experimentais e os teóricos mostrou que a fase predominante em nossas ligas foi $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$ com estrutura TbCu_7 (entre 70 e 80 % at.). Foram encontradas frações próximas aos 10 % at. de α -(Fe,Co) e SmCo_5 e quantidades de aproximadamente 5 % at. de Sm_2Co_7 (estrutura Ce_2Ni_7) e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (estrutura $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$). Então, vemos que em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ tratado a 700 °C durante 25 minutos, predomina fortemente a fase magneticamente dura $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$ e que, no máximo, se pode esperar encontrar 10 % da fase de alta permeabilidade α -(Fe,Co). Na figura 4-11, mostramos uma simulação, feita com a colaboração da Srta. R. K. Murakami, do espectro da amostra *MA1*, mediante a análise Rietveld.

4.4 Outros Materiais Utilizados

Um dos nossos primeiros estudos foi uma comparação de algumas propriedades magnéticas de ímas nanocristalinos de SmFeCo e ímãs tradicionais de SmCo_5 (Ref. [65]). Para este fim utilizamos amostras de SmCo_5 fabricadas no LMM pelo Eng. Sérgio Romero. Estes ímas foram produzidos através de técnicas de metalurgia de pó, passando pelas etapas de moagem, orientação e compactação, sinterização e tratamento térmico. No processo, parte-se de uma mistura de dois pós de Sm-Co, um dos quais possui aproximadamente 34.2-34.5 % em peso de Sm (o pó principal) e o outro tem 40-42 % em peso do mesmo elemento. Ambos os pós apresentam granulometria próxima dos 20 μm . A mistura é moída em moinho atritor até que as partículas alcancem um tamanho próximo dos 3-4 μm . Depois, os pós são orientados num campo pulsado de 70 kOe, e compactados isostaticamente a uma pressão de 200MPa. Posteriormente o material é sinterizado

Figura 4-10: Difratoigramas de raios X das amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.

Figura 4-11: Comparação entre o espectro de raios X experimental e o calculado pelo método Rietveld para *MA1*. Mostram-se também as fases correspondentes com cada pico.

a 1150 °C, resfriado a 2 °C/min até 850 °C e mantido nessa temperatura durante 45 minutos. Detalhes do processo e características microestruturais deste material podem ser encontradas na referência [66].

Fizemos também um estudo envolvendo as propriedades magnéticas de ímãs nanocristalinos de Sm-Fe-Co e Pr-Fe-B. Neste caso, utilizamos ligas de $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ confeccionadas por resfriamento rápido pela Srta. Regina K. Murakami. Os elementos puros foram misturados por fusão em forno de arco-voltaico, em atmosfera de argônio. Depois, a liga foi transformada em fitas amorfas através do processo de resfriamento rápido. Para isto, a liga (num cadinho de quartzo) é fundida por uma bobina de indução. O líquido, a uma temperatura aproximada aos 1400 °C, é ejetado sobre uma roda de aço inoxidável que gira a 1350 rpm. As fitas amorfas geradas no processo foram posteriormente tratadas termicamente pela técnica de aquecimento Joule (*flash annealing*). As fitas por nós utilizadas foram aquecidas até 640 °C pela passagem de corrente elétrica durante aproximadamente 20 segundos. Isto gerou a cristalização das fases Fe_3B e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. O tamanho médio de grão, determinado pela fórmula de Scherrer nos difratogramas de raios X, foi de 20 nm.

4.5 Medidas Magnéticas

4.5.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante e Bobina Supercondutora

Todas as medidas magnéticas nos materiais sob estudo foram feitas num magnetômetro de amostra vibrante (MAV) fabricado pela EG&G Princeton Applied Research, modelo 4500 acoplado numa bobina supercondutora de Nb-Ti de 90 kOe de campo magnético máximo.

O magnetômetro de amostra vibrante é um equipamento que determina o momento magnético de um material, através do sinal elétrico gerado pela amostra, vibrando nas proximidades de bobinas sensoras [68]. As amostras, em forma de cilindros no nosso caso, são fixadas na extremidade inferior de uma haste que é presa a um transdutor contro-

Figura 4-12: Esquema mostrando o magnetômetro de amostra vibrante e a bobina supercondutora.

lado pelo MAV (vide figura 4-12). Este transdutor fornece um movimento oscilatório com uma frequência de 83 Hz e amplitude em torno de 1 mm. A variação do fluxo magnético gerado pelo movimento da amostra induz uma tensão nas bobinas sensoras. Este sinal é proporcional ao momento magnético da amostra. Em nosso equipamento, os valores dos momentos magnéticos são dados em unidades emu. A magnetização específica σ (em unidades emu/g) é obtida dividindo-se o momento magnético pela massa da amostra. A calibração do aparelho é feita mediante um padrão de Ni. O sistema permite medir momentos magnéticos na faixa de 10^{-3} - 10^3 emu. O MAV possui uma porta de saída que permite conectá-lo a um computador do tipo IBM-PC por meio de uma placa padrão IEEE-488(GPIB). Isto permite controlar o sistema e coletar dados através de um programa desenvolvido no LMM pelo físico Renato Cohen.

As medidas magnéticas foram feitas determinando-se a magnetização específica σ em função do campo aplicado H_a e, em certos casos, isto foi feito a diferentes temperaturas. Para isso, o MAV está acoplado a uma bobina supercondutora de Nb-Ti da Janis Research

Company, incorporada a um criostato de hélio líquido, como mostra a figura 4-12. A bobina é capaz de gerar campos magnéticos na faixa de -90 kOe até 90 kOe, sendo que a leitura do campo é feita através de uma relação linear entre a corrente aplicada à bobina e o campo. Esta relação é dada por $H(kOe) = 1.5 I(Amperes)$. Assim, a bobina alcança o campo máximo de 90 kOe quando a corrente aplicada I é de 60 Amperes. O controle da bobina e aquisição de dados é feito pelo conjunto eletrônico CDS modelo 53BIAC, da Colorado Data System, que por sua vez é controlado por um microcomputador IBM-PC 486.

O sistema criogênico montado permite efetuar medidas de magnetização na faixa entre 4.2 K (temperatura do hélio líquido) até 300 K. Para isso a câmara em que se encontra a amostra funciona como um anticriostato. Isto é, permite manter a temperatura no interior da câmara acima de 4.2 K até a temperatura ambiente, isolando-a do resto do sistema. A amostra é envolvida por um fluxo de hélio proveniente do reservatório de hélio líquido através de um capilar, cujo fluxo é controlado por uma microválvula. Antes de atingir a câmara da amostra, o hélio passa por um sistema resistivo que o vaporiza e aquece. Esse vaporizador é controlado por um controlador de temperatura fabricado pela Lake Shore Cryotronics, modelo DRC 91C. O controlador utiliza dois sensores resistivos, um deles de platina, modelo PT-103, utilizado em temperaturas superiores a 30 K, e outro de Carbon-Glass, modelo CGR-1-1000, usado em baixas temperaturas (<30 K).

Os nossos materiais não chegavam a saturar no campo máximo aplicado pela bobina. Entretanto, pode-se obter uma estimativa razoável da magnetização de saturação dos materiais envolvidos, utilizando a conhecida relação entre a magnetização e o campo aplicado (válida para altos campos [69])

$$M(H_a) \simeq M_s \left(1 - \frac{a}{H_a} \right)$$

Assim, um ajuste linear da relação M vs $1/H_a$ proporciona o valor de M_s .

Nas medidas de viscosidade, a magnetização é determinada em função do tempo. Neste caso, o tempo é tomado pelo programa de aquisição de dados diretamente do

relógio do computador.

4.5.2 Fatores Desmagnetizantes

A relação altura/diâmetro das nossas amostras cilíndricas é tal que o fator desmagnetizante geométrico não pode ser desprezado. Assim, foi necessário corrigir todas as medidas de magnetização pelo campo desmagnetizante geométrico. Isto é, o campo interno H_i se relaciona com o campo aplicado H_a (no sistema *cgs*) através da equação $H_i = H_a - 4\pi DM$, onde $0 \leq D \leq 1$ é o fator desmagnetizante geométrico. No caso de um cilindro, temos um valor para o fator desmagnetizante quando o campo magnético é aplicado na direção radial (D), e outro, para a direção perpendicular ao plano do disco (D'), sendo $2D + D' = 1$. Em nossas medidas magnéticas, o campo magnético sempre foi aplicado na direção radial das amostras. Então, somente tivemos que levar em conta o valor D para cada amostra. Com base nos cálculos apresentados na referência [70] para fatores desmagnetizantes de cilindros, obtivemos um polinômio que permite calcular D como função da razão $\gamma = c/a$ entre o diâmetro c e a altura a de cada cilindro. Na figura 4-13, mostramos esta função, sendo que os pontos são os dados obtidos da referência citada acima.

4.5.3 Erros das Medidas

As massas das amostras foram determinadas em uma balança Mettler AE240, com uma precisão de ± 0.2 mg. Uma amostra típica possui uma massa de aproximadamente 35 mg.

As dimensões dos cilindros (diâmetro c e altura a) foram medidas com um paquímetro de 0.02 mm de precisão. Pela maneira em que as amostras foram prensadas, os diâmetros delas sempre foram muito uniformes. No entanto, para que as alturas fossem também uniformes, às vezes, era necessário lixar cuidadosamente as superfícies planas dos cilindros. Somente foram utilizadas amostras onde o diâmetro e a altura eram bem definidos, dentro do erro do paquímetro. Assim, as densidades δ das amostras foram determinadas

Figura 4-13: Cálculo dos fatores desmagnetizantes para as amostras cilíndricas utilizadas neste trabalho. Os pontos foram tomados da tabela 1 da Ref. [70]. A linha contínua é um ajuste polinomial.

com 2 % de incerteza, partindo das medidas da massa e das dimensões das amostras.

Os momentos magnéticos foram medidos com uma precisão de $\pm 2 \times 10^{-2}$ emu. Amostras deste tipo possuem momentos magnéticos (remanentes, para considerar um exemplo) da ordem de 2.5 emu. Então, a magnetização específica σ foi medida com uma precisão aproximada de 1 %. A magnetização $4\pi M = 4\pi\sigma\delta$ tem uma incerteza de 2-3 %.

Os campos magnéticos aplicados pela bobina foram medidos com um erro estimado em 50 Oe. Em medidas de viscosidade (onde o campo aplicado é mantido num valor fixo) observamos oscilações do campo de 20-30 Oe.

Capítulo 5

Magnetização Reversível e Irreversível no Modelo de Preisach

5.1 Introdução

Quando se estudam processos de relaxação em materiais magnéticos, aparece de forma natural o problema de separar a magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis. Nos experimentos, no entanto, somente é medida a magnetização total do sistema. Então, a fim de se obter as componentes, sempre é necessário fazer algum tipo de suposição a respeito do processo de magnetização. Uma das vantagens de utilizar o modelo de Preisach para simular os processos de magnetização é que ele oferece a possibilidade de separar as componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização. Neste capítulo, apresentamos uma série de resultados novos que aparecem como consequência da separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis, utilizando o modelo móvel de Preisach. O nosso estudo do modelo nos permite explicar a histerese apresentada pela componente reversível da magnetização, como sendo um efeito produzido pelas interações de longo alcance no sistema. Mostramos um método simples para estimar o parâmetro móvel do modelo, partindo de dados experimentais da susceptibilidade reversível. Finalmente, mostraremos que as diferenças entre as susceptibilidades irreversíveis intrínseca e

dc (χ_{irr}^i e χ_{irr}^{dc}) são compatíveis com esta interpretação.

5.2 Componentes da Magnetização

Como foi mostrado por Bertotti (Ref. [57]), no modelo de Preisach, a inversão do momento magnético das entidades elementares com h_c nulo pode provocar mudanças reversíveis na magnetização. Uma separação explícita das contribuições reversíveis e irreversíveis da magnetização pode ser feita escrevendo-se a distribuição de Preisach como a soma de duas funções:

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

A função $p_{irr}(h_c, h_u)$ é a distribuição das entidades elementares com $h_c \neq 0$. Entretanto p_{rev} deve ser uma função confinada à linha $h_c = 0$ ($\alpha = \beta$) do plano de Preisach. Pode-se escrever então:

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

sendo $\delta(h_c)$ a função delta de Dirac. A função f_{rev} deve ter paridade par, para que se satisfaça a condição de simetria 3.21. Esta maneira de incluir uma componente reversível na magnetização, já foi utilizada por Mayergoyz [50]. A equação $p_{rev} = \delta(h_c) f_{rev}(h_u)$ permite simular as susceptibilidades não-nulas apresentadas pelos ciclos menores nos seus extremos. Isto se complementa com a justificativa termodinâmica elaborada por Bertotti (Ref. [57]).

A equação 3.23 do Capítulo 3 expressa a dependência da magnetização em relação ao campo efetivo $H = H_a + \overline{H}_M$ e, da sua história, através da linha $L(h_c)$ introduzida por Bertotti [57]. Para deixar mais explícitas estas dependências, podemos escrever a equação da linha $L(h_c)$ como:

$$L(h_c) = H + \lambda(h_c)$$

A função $\lambda(h_c)$ é determinada pela história do campo e satisfaz $\lambda(0) = 0$ e $\frac{d\lambda}{dh_c} = \pm 1$.

Assim, a magnetização 3.23 é:

$$\begin{aligned}
M(H, \lambda) &= 2M_S \int_0^\infty dh_c \int_0^{H+\lambda(h_c)} dh_u p_{irr}(h_c, h_u) + \\
&\quad 2M_S \int_0^\infty dh_c \delta(h_c) \int_0^{H+\lambda(h_c)} dh_u f_{rev}(h_u) \\
M(H, \lambda) &= 2M_S \int_0^\infty dh_c \int_0^{H+\lambda(h_c)} dh_u p_{irr}(h_c, h_u) + \\
&\quad M_S \int_0^H dh_u f_{rev}(h_u)
\end{aligned}$$

Na última equação utilizamos a propriedade

$$\int_a^b \delta(x-a)g(x)dx = \frac{1}{2}g(a)$$

da função delta de Dirac.

Da expressão anterior para $M(H, \lambda)$ resulta que a componente reversível da magnetização é:

$$M_{rev}(H) = M_S \int_0^H dh_u f_{rev}(h_u) \quad (5.1)$$

Da mesma maneira, a componente irreversível é:

$$M_{irr}(H, \lambda) = 2M_S \int_0^\infty dh_c \int_0^{H+\lambda(h_c)} dh_u p_{irr}(h_c, h_u) \quad (5.2)$$

Existe uma diferença importante entre os comportamentos das duas componentes. A componente reversível depende do valor do campo efetivo, mas não da sua história. Isto significa que, sendo f_{rev} uma função de distribuição, M_{rev} deve ter um único valor para cada H . Assim, no modelo de Preisach, M_{rev} não apresenta histerese em relação ao campo efetivo. No entanto, a componente irreversível depende da história do campo efetivo, e então é histerética.

5.2.1 Campo Efetivo e Campo Interno

É importante, neste ponto, estabelecer claramente as diferenças entre o que se entende por campo interno num experimento e o campo efetivo do modelo de Preisach. Como é conhecido, a expressão

$$H_i = H_a - 4\pi DM \quad (5.3)$$

representa uma aproximação ao campo no interior de amostras magnetizadas ($D > 0$ é o fator desmagnetizante). A equação anterior supõe que a magnetização no sistema é uniforme ($\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$), ou seja, que não existe estrutura de domínios na amostra. Isto pode representar uma aproximação razoável quando a magnetização é próxima da saturação. Em outras circunstâncias, é difícil avaliar o grau de exatidão da equação 5.3, uma vez que a estrutura de domínios de uma amostra é altamente complexa (e experimentalmente inacessível).

No modelo móvel de Preisach, no entanto, o campo efetivo atuante sobre o sistema é (com a aproximação $\overline{H}_M = kM$)

$$H = H_a + kM$$

e não existe nenhuma restrição ao sinal do parâmetro móvel k . No modelo, interpreta-se que as interações de longo alcance presentes no sistema podem contribuir positiva ou negativamente ao campo efetivo. Como foi discutido por Bertotti (Ref. [73]), não existem dificuldades em escrever o parâmetro k como:

$$k = k_d + k_m \quad (5.4)$$

O termo k_d :

$$k_d = -4\pi D \quad (5.5)$$

vem representar a contribuição desmagnetizante da geometria de uma amostra real. Por outro lado, termo k_m representa a contribuição ao campo efetivo que vem das interações

de longo alcance, que não são levadas em conta pela contribuição geométrica.

A relação entre o *campo efetivo* H do modelo móvel de Preisach e o *campo interno* H_i é:

$$H = H_a - 4\pi DM + k_m M$$

$$H = H_i + k_m M \quad (5.6)$$

Então, o termo $k_m M$ pode ser interpretado como uma correção ao campo interno experimental.

A respeito do anterior, é bom destacar que quando se faz uma determinação experimental de uma distribuição de Preisach e do correspondente parâmetro móvel, está se determinando o valor de k_m . Isto porque os dados da magnetização em função do campo são expressos em relação ao campo interno do material.

5.2.2 Comportamento Histerético da Magnetização Reversível

Recentemente, Cammarano *et al.* [74] e Crew *et al.* [75] discutiram a possibilidade de se ter comportamento histerético na componente reversível da magnetização. Estes autores estudaram a dependência da componente reversível da magnetização em relação à componente irreversível, a partir da relação:

$$dM_{rev} = \chi_{rev}^i dH_i + \eta dM_{irr} \quad (5.7)$$

onde χ_{rev}^i é a susceptibilidade reversível intrínseca:

$$\chi_{rev}^i = \left(\frac{dM_{rev}}{dH_i} \right)_{M_{irr}} \quad (5.8)$$

e η se define como:

$$\eta = \left(\frac{dM_{rev}}{dM_{irr}} \right)_{H_i} \quad (5.9)$$

Como se pode ver, esta definição implica em estudar variações da magnetização rever-

sível em relação à irreversível, quando o campo interno experimental é mantido constante.

É possível mostrar que a grandeza η é proporcional à susceptibilidade reversível intrínseca 5.8 [76]. Para fazê-lo, observemos que das três grandezas envolvidas H_i , M_{irr} e M_{rev} , podemos considerar como variáveis independentes as duas primeiras e escrever que $\eta(H_i, M_{irr})$. Então:

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}} dH_i + \left(\frac{\partial \eta}{\partial M_{irr}} \right)_{H_i} dM_{irr}$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial \eta}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}}$ pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \eta}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}} &= \frac{\partial}{\partial H_i} \left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial M_{irr}} \right)_{H_i} \\ &= \frac{\partial}{\partial M_{irr}} \left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}} = \left(\frac{\partial \chi_{rev}^i}{\partial M_{irr}} \right)_{H_i} \quad (5.10)$$

Para mostrar a relação entre η e χ_{rev}^i é necessário integrar a equação anterior. Na Ref. [77], Feutrill *et al.* parecem ter considerado que a variação infinitesimal δM_{irr} , do lado direito da equação 5.10, deve ser escrita como $\delta M_{irr} = \frac{\partial M_{irr}}{\partial H_i} dH_i$. Porém, essa variação precisa ser avaliada a H_i constante. Então, de acordo com a equação 5.9, teremos:

$$\delta M_{irr} = \frac{\delta M_{rev}}{\eta} \quad (5.11)$$

Por outro lado, e de acordo com 5.8, uma variação infinitesimal do campo interno H_i mantendo M_{irr} constante é:

$$\delta H_i = \frac{\delta M_{rev}}{\chi_{rev}^i} \quad (5.12)$$

Utilizando as equações 5.11 e 5.12 na 5.10, obtemos a seguinte identidade:

$$\chi_{rev}^i \left(\frac{\partial \eta}{\partial M_{rev}} \right)_{M_{irr}} = \eta \left(\frac{\partial \chi_{rev}^i}{\partial M_{rev}} \right)_{H_i}$$

Agora, no limite $\delta H_i \rightarrow 0$ de variações infinitesimais do campo interno, as variações δM_{rev} acima podem ser canceladas. Então:

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{d\chi_{rev}^i}{\chi_{rev}^i}$$

Assim, integrando a equação anterior chegamos a:

$$\eta = \left(\frac{\eta_0}{\chi_{rev0}^i} \right) \chi_{rev}^i \quad (5.13)$$

sendo $\frac{\eta_0}{\chi_{rev0}^i}$ uma constante de integração.

Por outro lado, o resultado acima pode ser obtido do modelo móvel de Preisach. Como foi explicado acima, a magnetização reversível é não-histerética em relação ao campo efetivo H . Porém, ela apresenta histerese quando é expressa em função do campo interno H_i , uma vez que a diferença entre ambos os campos é proporcional à magnetização total, que é histerética (Eq. 5.1 e 5.6):

$$M_{rev}(H_i, M_{irr}) = M_S \int_0^{H_i + k_m(M_{rev} + M_{irr})} dh_u f_{rev}(h_u) \quad (5.14)$$

Chamemos de $\overline{H}_m$ a diferença entre o campo efetivo H e o campo interno H_i . Consideremos uma transformação infinitesimal que provoca uma variação dM_{rev} na magnetização reversível. Esta variação se escreve como:

$$dM_{rev} = \left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}} dH_i + \left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial M_{irr}} \right)_{H_i} dM_{irr}$$

As derivadas parciais nas equações anteriores são (Eq. 5.14):

$$\left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}} = M_s f_{rev}(H_i + k_m M)$$

e

$$\left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial M_{irr}} \right)_{H_i} = k_m M_s f_{rev}(H_i + k_m M)$$

Assim, no modelo móvel de Preisach temos que a *susceptibilidade reversível intrínseca* χ_{rev}^i e a *função de inter-relação* η entre as duas componentes da magnetização são:

$$\chi_{rev}^i = \left(\frac{dM_{rev}}{dH_i} \right)_{M_{irr}} = \frac{M_s f_{rev}(H_i + k_m M)}{1 - k_m M_s f_{rev}(H_i + k_m M)} \quad (5.15)$$

e

$$\eta = \left(\frac{dM_{rev}}{dM_{irr}} \right)_{H_i} = k_m \frac{M_s f_{rev}(H_i + k_m M)}{1 - k_m M_s f_{rev}(H_i + k_m M)} \quad (5.16)$$

Então, existe uma simples relação entre estas duas grandezas:

$$\eta = k_m \chi_{rev}^i \quad (5.17)$$

em total acordo com a equação 5.13.

Vemos então que valores não-nulos da função η e, conseqüentemente, histerese na componente reversível da magnetização são esperados em sistemas onde as interações de longo alcance proporcionam uma contribuição não-desprezível ao campo interno do material. Isto é, quando $k_m \neq 0$.

Podemos exemplificar o anterior graficamente. Consideremos um sistema que possa ser representado por uma distribuição $p_{irr}(h_c, h_u)$ do tipo mostrado na figura 3-21b:

$$p_{irr}(h_c, h_u) = \frac{A}{4\pi\sigma_u\sigma_ch_c} \exp\left(-\frac{\ln^2(h_c)}{2\sigma_c^2}\right) \exp\left(-\frac{h_u^2}{2\sigma_u^2}\right)$$

Isto representa uma distribuição log-normal em h_c e gaussiana em h_u . Para f_{rev} , consi-

deremos uma função lorentziana:

$$f_{rev}(h_u) = \frac{B}{\pi\omega_u \left[1 + \left(\frac{h_u}{\omega_u} \right)^2 \right]}$$

A e B são constantes de normalização, e σ_c , σ_u e ω_u são as larguras das distribuições. Como mostraremos no capítulo seguinte, estas funções p_{irr} e f_{rev} serão úteis na descrição das propriedades magnéticas de ímãs nanocristalinos. Consideremos que o sistema tenha um parâmetro móvel $k_m > 0$. Partindo dos métodos que foram explicados nas seções 3.2.2 e 3.2.3 sobre o modelo de Preisach, desenvolvemos o programa *MMP.EXE* em *C++*, que simula curvas de histerese a partir de funções analíticas como as consideradas aqui. Os dados de entrada do programa são os parâmetros das funções e o valor de k_m , além de um ponto de referência, isto é, a magnetização atingida pelo sistema para um certo campo interno máximo. O programa calcula as componentes M_{rev} e M_{irr} para a curva de magnetização inicial (dc^+ , dc^- ou ac , segundo o que for requerido), o ciclo maior de histerese e, também se for requerido, ciclos menores e curvas recoil na curva de magnetização inicial e na curva de desmagnetização. A figura 5-1a mostra o ciclo de histerese principal e alguns ciclos menores em função do campo interno H_i , para um sistema representado pelas distribuições anteriores. Na parte b da figura, a magnetização total está separada em suas componentes M_{rev} e M_{irr} . Pode-se ver que tanto a magnetização irreversível como a reversível admitem diferentes valores para o mesmo campo interno (comportamento histerético). Na figura 5-2, apresentamos as mesmas curvas, mas em função do campo efetivo H . Vemos que, como consequência de ter $k_m > 0$, as magnetizações estão deslocadas angularmente em sentido horário e agora, M_{rev} não apresenta histerese (em relação a H). É importante esclarecer que todos os aspectos qualitativos destes comportamentos independem da escolha das funções p_{irr} e f_{rev} .

Figura 5-1: a) Comportamento da magnetização total e b) as componentes M_{rev} e M_{irr} em função do campo interno H_i .

Figura 5-2: a) Comportamento da magnetização total e b) as componentes M_{rev} e M_{irr} em função do campo efetivo H .

5.3 Estimativa do Parâmetro k_m

A susceptibilidade χ_{rev}^i é uma grandeza que pode ser determinada experimentalmente. Uma prática comum para avaliar χ_{rev}^i consiste em levar a amostra desde o estado desmagnetizado até um determinado valor positivo do campo aplicado, e depois, fazer pequenos ciclos como os mostrados na figura 5-3a (Ref. [78]). Isto permite calcular $\chi_{rev}^i(H_i)$ na curva de magnetização inicial. Para medir $\chi_{rev}^i(H_i)$ na curva de desmagnetização, leva-se a amostra desde o estado de saturação positiva até um valor negativo do campo, e depois medem-se pequenos ciclos (figura 5-3b).

Em ambos os casos o valor de $\chi_{rev}^i(H_i)$ é determinado como:

$$\chi_{rev}^i(H_i) = \lim_{\Delta H_i \rightarrow 0} \frac{\Delta M_{rev}}{\Delta H_i}$$

Freqüentemente os efeitos de viscosidade da magnetização não permitem tomar o limite indicado no cálculo anterior. Isto porque se ΔH_i é muito pequeno, o valor ΔM_{rev} pode ser positivo (na curva de magnetização inicial) ou negativo (na curva de desmagnetização), o que leva a valores negativos de $\chi_{rev}^i(H_i)$. Então, é comum considerar $\chi_{rev}^i(H_i) \simeq \frac{\Delta M_{rev}}{\Delta H_i}$, fazendo a medida com um ΔH_i de magnitude tal que os efeitos da viscosidade magnética sejam desprezíveis. Normalmente, a curva experimental de $\chi_{rev}^i(H_i)$ apresenta um máximo bem definido no segundo quadrante. Um exemplo de χ_{rev}^i , correspondente a uma liga nanocristalina de PrFeB, é mostrada na figura 5-4.

A presença deste máximo está associada à desmagnetização da componente reversível. Isto é, se depois de ter sido saturado, o material é levado ao estado remanente correspondente a $H_i = 0$, a magnetização será $M(H_i = 0) = M_R = M_{R_{rev}} + M_{R_{irr}}$ (vide figura 5-1b). O campo inverso necessário para produzir a desmagnetização da componente reversível corresponde, aproximadamente, ao valor onde $\chi_{rev}^i(H_i)$ é máximo. Chamemos esse campo de H_{crev} . Então, a integral de χ_{rev}^i entre 0 e H_{crev} deve ser aproximadamente

Figura 5-3: Ciclos menores para a determinação da susceptibilidade reversível χ_{rev}^i .

Figura 5-4: Comportamento de χ_{rev}^i em relação ao campo interno experimental para uma liga nanocristalina de $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$.

igual a $M_{R_{rev}}$. Podemos fazer uma estimativa do valor de η em $H_i = 0$ como:

$$\eta(H_i = 0) = \eta_0 \simeq \left(\frac{\Delta M_{rev}}{\Delta M_{irr}} \right)_{H_i=0} \simeq \frac{M_{R_{rev}}}{M_R - M_{R_{rev}}} \quad (5.18)$$

Agora, utilizando a equação 5.17, temos que o valor de k_m é aproximadamente:

$$k_m = \frac{\eta_0}{\chi_{rev0}^i} \quad (5.19)$$

onde $\chi_{rev0}^i = \chi_{rev}^i(H_i = 0)$ (vide figura 5-4). Esta aproximação será utilizada no próximo capítulo para avaliar os parâmetros k_m das nossas ligas.

5.4 Susceptibilidades Irreversíveis Experimentais

Existem duas maneiras experimentais de determinar a susceptibilidade irreversível [79]:

$$\chi_{irr} = \frac{dM_{irr}(H_i)}{dH_i}$$

Uma delas consiste em determinar a susceptibilidade intrínseca total:

$$\chi_{tot}^i = \frac{dM(H_i)}{dH_i}$$

e determinar a parte irreversível como a diferença entre χ_{tot}^i e χ_{rev}^i . Isto é:

$$\chi_{irr}^i = \chi_{tot}^i - \chi_{rev}^i \quad (5.20)$$

O valor χ_{irr}^i é chamado de *susceptibilidade irreversível intrínseca*.

Por outro lado, a susceptibilidade irreversível pode ser determinada derivando a curva de remanências desmagnetizantes $M_d(H_i)$:

$$\chi_{irr}^{dc} = \frac{dM_d(H_i)}{dH_i}$$

Os valores de M_d são as remanências obtidas depois de se aplicar e remover um campo desmagnetizante H_i na amostra previamente saturada (figura 5-5). Ambos os métodos para determinar a susceptibilidade irreversível levam normalmente a valores próximos, porém diferentes (Ref. [80]). Pode-se interpretar isto como uma consequência da existência das interações de longo alcance que determinam o valor de k_m . Considerando que as magnetizações $M_d(H_i)$ e $M(H_i)$ possuem componentes reversíveis e irreversíveis, pode-se escrever:

$$M(H_i) = M_{rev}(H_i) + M_{irr}(H_i)$$

e

$$M_d(H_i) = M_{drev}(H_i) + M_{dirr}(H_i)$$

É comum considerar que $M_{irr}(H_i) = M_{dirr}(H_i)$. Isto é razoável em sistemas onde as curvas recoil são reversíveis e envolvem áreas (perdas) pequenas. Também é comum assumir que $M_{drev}(H_i) = 0$. Porém, a nossa discussão anterior mostra que se pode esperar um comportamento histerético da magnetização reversível, quando expressa em

Figura 5-5: Obtenção das remanências desmagnetizantes M_d em relação ao campo interno H_i .

relação ao campo interno. Então, vamos escrever:

$$M_{drev}(H_i) = M_{Rrev} [1 - \Psi(H_i)]$$

onde M_{Rrev} é a remanência da componente reversível da magnetização (vide figura 5-1). O valor M_{Rrev} dependerá de k_m . A função Ψ vai depender de cada sistema considerado, mas podemos fazer algumas previsões acerca do seu comportamento. Assim, ela deve satisfazer $\Psi(0) = 0$, porque quando o campo interno é nulo, a magnetização reversível remanente deve ser M_{Rrev} . Também, pode-se esperar que $\Psi \rightarrow 2$ quando $H_i \rightarrow -\infty$, porque se o campo interno aplicado fosse muito grande, a magnetização deveria retornar ao valor $-M_R$, cuja componente reversível é $-M_{Rrev}$ (figura 5-1). Então, temos que a magnetização reversível em um certo campo H_i é:

$$M_{rev}(H_i) = M(H_i) - M_d(H_i) + M_{Rrev}(k_m) [1 - \Psi(H_i)]$$

Reordenando a equação anterior:

$$M_d(H_i) = [M(H_i) - M_{rev}(H_i)] + M_{Rrev}(k_m) [1 - \Psi(H_i)]$$

e derivando em relação ao campo H_i :

$$\chi_{irr}^{dc}(H_i) = \chi_{irr}^i(H_i) - M_{Rev}(k_m) \frac{d\Psi}{dH_i}$$

Assim, vemos que a diferença entre ambas as susceptibilidades irreversíveis está associada com a histerese apresentada por M_{rev} .

Capítulo 6

Propriedades Magnéticas de Ligas Nanocristalinas de Sm-Fe-Co

6.1 Introdução

Começamos este capítulo com uma discussão sobre os aspectos fenomenológicos das interações magnéticas. Nesta discussão, as características gerais encontradas nas ligas nanocristalinas são exemplificadas através do comportamento de uma das amostras de Sm-Fe-Co sob estudo. Depois, apresentamos os resultados experimentais no conjunto de ligas de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$. Utilizando as idéias discutidas no Capítulo 5, calculamos o parâmetro móvel k_m , partindo de medidas de susceptibilidade reversível. O processo de obtenção das distribuições de Preisach em ligas nanocristalinas foi feito para os ímas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ fabricados no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. Mostramos estes resultados e, fazemos uma comparação entre os valores dos parâmetros móveis obtidos mediante a reconstrução e os calculados a partir das medidas de susceptibilidade reversível. Finalizamos o capítulo apresentando nossos resultados do estudo do comportamento da viscosidade magnética em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$.

6.2 Aspectos Fenomenológicos das Interações Magnéticas

O problema de determinar e quantificar as interações magnéticas presentes nos materiais reais é assunto de grande complexidade. Uma maneira fenomenológica de enfrentar o problema é através do estudo de certos aspectos da curva de histerese da liga, que possam depender das interações. Por exemplo, é razoável pensar que a natureza e intensidade das interações magnéticas devem ser determinantes nas magnetizações remanentes que um material apresenta. Existem diversas maneiras de obter magnetizações remanentes, dependendo do estado magnético inicial da liga sob estudo. É costume chamar de *remanência desmagnetizante* M_d , a remanência obtida após a aplicação e remoção de um campo *desmagnetizante* $-H_i$ ao sistema *inicialmente saturado num campo positivo*. Também, chama-se *remanência isotérmica* M_r , a remanência obtida após a aplicação e remoção de um campo *magnetizante* H_i ao sistema *inicialmente desmagnetizado*. Com diferentes valores dos campos internos $\pm H_i$, obtemos as funções $M_d(-H_i)$ e $M_r(H_i)$ para o material. A figura 6-1 mostra como são obtidas experimentalmente as remanências mencionadas acima.

6.2.1 Estados desmagnetizados

Enquanto a remanência desmagnetizante M_d é obtida partindo de um estado de magnetização bem definido (a saturação), o mesmo não acontece com M_r . Isto porque o estado desmagnetizado da amostra pode ser alcançado de maneiras muito diferentes. Em princípio, não há dificuldade em pensar que diferentes configurações de domínios podem levar a um valor nulo na magnetização resultante. Entretanto, como foi discutido no Capítulo 3, a memória não-local da histerese ferromagnética faz com que a magnetização seja dependente da história prévia do campo magnético. Então, a maneira de produzir o estado desmagnetizado vai influir nos valores das remanências isotérmicas M_r .

Existem quatro estados desmagnetizados relevantes. O primeiro deles é o *estado des-*

Figura 6-1: Obtenção experimental das remanências M_d e M_r .

magnetizado termicamente. Este é o estado natural que se obtém, quando um material é aquecido acima da sua temperatura de Curie e, posteriormente, resfriado. Os outros três estados desmagnetizados importantes, chamados de dc^- , dc^+ e ac , são obtidos mediante a aplicação de campos magnéticos apropriados. No primeiro caso (dc^-), a amostra encontra-se inicialmente no estado de saturação positiva, e é submetida a um campo negativo de valor $-H_{dc}$, de maneira que, quando o campo é removido, a amostra se desmagnetiza (figura 6-2a). O estado desmagnetizado dc^+ é alcançado pela aplicação e remoção de um campo positivo H_{dc} à amostra inicialmente saturada no sentido negativo (figura 6-2b). Finalmente, o estado desmagnetizado ac é obtido mediante a aplicação de um campo oscilante de amplitude lentamente decrescente (figura 6-2c).

Podemos entender porque os quatro estados desmagnetizados mencionados são diferentes, considerando que o material possui uma certa distribuição de campos coercivos $\rho(h_c)$, correspondentes às diferentes partículas da amostra. Nesta distribuição, conhecida na literatura como SFD (*switching field distribution*), o número $dM_r = \rho(h_c)dh_c$ repre-

Figura 6-2: Os diferentes tipos de desmagnetizações induzidas por campo.

senta a contribuição à magnetização remanente das partículas do sistema com coercividades entre h_c e $h_c + dh_c$. Isto é, a magnetização remanente M_r , obtida depois da aplicação e remoção de um campo H_{ie} ao estado desmagnetizado *ac* é [81]:

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

Da equação anterior se deduz que a remanência obtida depois da aplicação e remoção de um campo de intensidade que sature a amostra é:

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

Por esta razão, a remanência M_R é algumas vezes chamada de *remanência infinita* (vide figura 6-1). A distribuição ρ pode ser obtida derivando a curva $M_r(H_i)$:

$$\rho(h_c) = \frac{dM_r}{dH_i}$$

No estado saturado, todas as partículas têm suas magnetizações coincidindo com o sentido do campo aplicado (positivo para dc^- ou negativo para dc^+). Quando o campo $\pm H_{dc}$ é aplicado, as partículas de coercividades $h_c \leq |H_{dc}|$ invertem sua magnetização, enquanto as outras mantêm a magnetização com o sentido inicial (vide figura 6-3a e 6-3b). Assim, se o estado desmagnetizado foi dc^- , a aplicação posterior de um campo *positivo* produzirá a inversão das magnetizações das partículas de menor coercividade. Porém, se o estado desmagnetizado foi dc^+ , a aplicação posterior de um campo positivo levará à inversão das magnetizações das partículas de maior coercividade. Da maneira como é definido, o campo H_{dc} deve ser muito próximo do campo coercivo do sistema, e, na distribuição $\rho(h_c)$, H_{dc} corresponde ao valor de h_c que divide a curva em duas partes com áreas iguais. O resultado da desmagnetização *ac* é uma distribuição alternada nos sentidos das magnetizações das partículas da amostra (figura 6-3c), e se apresenta como um caso intermediário entre os dois antes mencionados. No estado termicamente desmagnetizado,

Figura 6-3: Orientação da magnetização das partículas num sistema, segundo seu campo coercivo, depois das diferentes desmagnetizações: a) dc^- , b) dc^+ , c) ac e d) térmico.

entretanto, pode-se pensar que para cada valor de coercividade h_c , existem números iguais de partículas com a magnetização no sentido positivo e no sentido negativo (figura 6-3d).

Contudo, os diferentes estados desmagnetizados levam a curvas diferentes de magnetização inicial, como foi mencionado no Capítulo 3. A figura 6-4 mostra um exemplo deste comportamento. Os dados correspondem a uma liga de Sm-Fe-Co nanocristalino do conjunto denominado *M03* (coercividade de 12.3 kOe) no Capítulo 4. As propriedades magnéticas desta e das outras ligas nanocristalinas serão descritas em detalhe nas seguintes seções. Na presente seção, entretanto, medidas feitas nesta liga serão utilizadas para apresentar exemplos daquelas características que são comuns aos diversos materiais nanocristalinos utilizados neste estudo. As diferenças entre as curvas de magnetização inicial significam que as remanências $M_r(H_i)$ são dependentes do estado de desmagnetização. Como exemplo, mostramos na figura 6-5a a curva M_d obtida para a amostra *M03* de SmFeCo, e, na parte b da figura, as três curvas M_r correspondentes aos estados desmagnetizados dc^- , ac e dc^+ .

Figura 6-4: Curvas de magnetização inicial para diferentes estados desmagnetizados em Sm-Fe-Co nanocristalino. Mostra-se também parte da curva de histerese principal.

6.2.2 Interações Magnéticas e Gráficos de Henkel

Em 1958 Wohlfarth [82] mostrou que para um sistema de monodomínios uniaxiais não-interagentes existe uma relação simples entre as remanências $M_r(H_i)$ e $M_d(-H_i)$. Consideremos o sistema mencionado em duas situações. No primeiro caso ele está no estado de remanência infinita M_R , e aplica-se um campo desmagnetizante $-H_i$, o qual é posteriormente removido.

A magnetização do sistema, inicialmente M_R , fica no valor:

$$M_d(-H_i) = M_R - 2\Delta M^-(-H_i) \quad (6.1)$$

onde $\Delta M^-(-H_i)$ é a magnetização invertida pelo campo de intensidade H_i (o que corresponde à área entre 0 e H_i na figura 6-6a). No segundo caso, o sistema está inicialmente no estado desmagnetizado *ac* e, aplica-se e depois remove-se um campo de intensidade

Figura 6-5: a) Remanência desmagnetizante M_d e b) as diferentes remanências isotérmicas M_r para os estados desmagnetizados dc^- , ac e dc^+ na amostra $MO3$ de Sm-Fe-Co.

Figura 6-6: Obtenção das remanências M_d e M_r para um sistema inicialmente desmagnetizado *ac*.

H_i . Então a magnetização remanente resultante é (figura 6-6b):

$$M_r(H_i) = \Delta M^+(H_i) \quad (6.2)$$

Agora, sendo as partículas *não-interagentes* a resposta do sistema à aplicação e remoção do campo $\pm H_i$ será independente do estado de magnetização prévia, então:

$$\Delta M^-(-H_i) = \Delta M^+(H_i)$$

As duas igualdades anteriores e a equação 6.1 levam à relação de Wohlfarth [82]:

$$M_d(-H_i) = M_R - 2M_r(H_i) \quad (6.3)$$

Notemos que a equação 6.3 independe do grau de orientação (textura) do sistema de partículas. McCurrie e Gaunt [83] mostraram que esta equação é válida também para sistemas uniaxiais multidomínios, quando as paredes de domínios interagem com dis-

tribuições iguais de sítios de *pinning* em ambos os processos de magnetização e desmagnetização. Uma consequência imediata da análise anterior é que, para um sistema de partículas não-interagentes, a distribuição de campos coercivos $\rho(h_c)$ pode também ser obtida derivando a curva M_d :

$$\rho = \frac{dM_r}{dH_i} = -\frac{1}{2} \frac{dM_d}{dH_i}$$

As derivadas da equação acima devem levar a resultados diferentes no caso em que o sistema apresente interações entre as partículas (ou entre as partículas e a microestrutura). Por exemplo, considerando novamente a figura 6-6, vemos, na parte *a*, que os sentidos da magnetização das partículas de coercividade $h_c > H_i$ são paralelos. Então, o sistema está sendo desmagnetizado na presença de partículas de alta coercividade com magnetizações opostas ao campo aplicado. Entretanto, no processo de magnetização (parte *b* da figura), o mesmo conjunto de partículas apresenta uma magnetização nula. Desta maneira, quando a magnetização das partículas *não atingidas* pelo campo H_i influi nas remanências, pode acontecer que as áreas entre 0 e H_i mostradas em 6-6*a* e *b* não sejam iguais (isto é, $\Delta M^- \neq \Delta M^+$). Teríamos então duas distribuições diferentes,

$$\rho_d = -\frac{1}{2} \frac{dM_d}{dH_i}$$

e

$$\rho_r = \frac{dM_r}{dH_i}$$

devido às interações. Isto é freqüentemente encontrado em materiais magnéticos nanocristalinos. Por exemplo, utilizando os dados da figura 6-5, podemos calcular ρ_d e ρ_r (correspondente à desmagnetização *ac*). Isto é mostrado na figura 6-7. Diferenças entre as distribuições ρ_r e ρ_d podem então dar informações (ao menos qualitativas) a respeito das interações presentes num determinado sistema magnético. Lembrando as

Figura 6-7: Distribuições ρ_d e ρ_r para uma amostra *M03* de Sm-Fe-Co.

equações 6.1 e 6.2, temos que:

$$\Delta M^+(H_i) = \int_0^{H_i} \rho_r dh = M_r(H_i)$$

e

$$\Delta M^-(H_i) = \int_0^{H_i} \rho_d dh = \frac{M_R - M_d(-H_i)}{2}$$

A diferença entre ΔM^+ e ΔM^- representa o incremento do volume de magnetização orientado pelo campo H_i no processo de magnetização em relação ao volume invertido no processo de desmagnetização. Chamando esta diferença de $\delta M^\pm$, temos que:

$$\begin{aligned} \delta M^\pm(H_i) &= \Delta M^+ - \Delta M^- \\ \delta M^\pm(H_i) &= M_r(H_i) - \frac{M_R}{2} + \frac{M_d(-H_i)}{2} \end{aligned}$$

Um exemplo de $\delta M^\pm$ é mostrado na figura 6-8. Isto corresponde a amostra de Sm-Fe-Co,

Figura 6-8: Comportamento de $\delta M^\pm$ numa amostra *M03* de Sm-Fe-Co. O gráfico mostra uma região onde as interações magnetizantes são dominantes ($\delta M^\pm > 0$) e outra onde dominam as interações desmagnetizantes ($\delta M^\pm < 0$).

cujas distribuições ρ_d e ρ_r foram apresentadas na figura 6-7. Quando não há interações entre as partículas, $\delta M^\pm$ deve ser nula. Porém, na presença de interações de tipo *magnetizantes*, teremos que $\Delta M^+ > \Delta M^-$ e então, $\delta M^\pm > 0$. No caso em que $\Delta M^+ < \Delta M^-$, teremos que $\delta M^\pm < 0$ e as interações *desmagnetizantes* serão predominantes. Algumas vezes estas mesmas considerações são feitas levando em conta a função δM_d , definida como:

$$\delta M_d(H_i) = M_d(-H_i) - M_R + 2M_r(H_i)$$

Vemos que δM_d é simplesmente $2\delta M^\pm$.

Gráficos de M_d versus M_r com H_i como parâmetro são conhecidos na literatura como *gráficos de Henkel* [84]. Para um sistema de partículas não-interagentes, o gráfico de Henkel deve ser uma reta de coeficiente angular 2, segundo a equação 6.3 (vide figura 6-9). Algumas vezes, esta reta é chamada de linha de Wohlfarth. Desvios da relação linear de Wohlfarth são interpretados, de maneira geral, como produzidas pela existência de interações magnéticas. Assim, da mesma maneira que no caso das curvas $\delta M^\pm$, quando

Figura 6-9: Gráficos de Henkel para um sistema ideal de partículas não-interagentes com estados desmagnetizados ac , dc^+ e dc^- .

$M_d > M_R - 2M_r$, interações magnetizantes serão predominantes no sistema e, quando $M_d < M_R - 2M_r$, as interações desmagnetizantes vão ser dominantes.

Como foi mencionado acima, a relação de Wohlfarth 6.3 é válida somente quando as partículas do sistema não interagem e se os valores de M_r são obtidos depois de uma desmagnetização ac . É interessante, por outro lado, analisar o que se pode esperar dos outros estados desmagnetizados.

Consideremos então o estado desmagnetizado dc^- . Quando a intensidade do campo interno é $|H_i| < H_{dc}$, a situação das remanências M_d e M_r pode ser deduzida das partes a e b da figura 6-10. Num sistema ideal onde as partículas não interagem, o campo H_i (em ambas as situações a e b) produzirá quantidades iguais de magnetização invertida $2\Delta M$, sendo:

$$\Delta M = \int_0^{H_i < H_{dc}} \rho(h_c) dh_c$$

Teremos então que $M_d = M_R - 2\Delta M$ e $M_r = 2\Delta M$. Desta maneira, o gráfico de Henkel corresponderá à reta $M_d = M_R - M_r$ quando $|H_i| < H_{dc}$. Por outro lado, quando o campo H_i é maior que H_{dc} , a remanência M_r alcançará o valor da remanência infinita M_R (vide figura 6-10c e d). Assim, o gráfico de Henkel do tipo dc^- , correspondente a

Figura 6-10: Obtenção das remanências M_d e M_r para um sistema inicialmente desmagnetizado dc^- .

um sistema ideal sem interações, terá uma linha de Wohlfarth com a forma mostrada na figura 6-9. Com base nas mesmas considerações feitas quando analisamos o estado desmagnetizado ac , pode-se concluir que o gráfico de Henkel dc^- permite também obter informação sobre as interações do sistema. Isto porque as partículas com coercividades maiores que H_{dc} estão orientadas em sentido contrário ao campo aplicado durante a desmagnetização, mas no mesmo sentido durante a magnetização (figura 6-10a e b). Na figura 6-11, mostramos os gráficos de Henkel de tipo ac e dc^- obtidos para uma amostra de Sm-Fe-Co. Vemos que ambos os gráficos mostram a presença de regiões com interações dominantes positivas e negativas. Resultados similares podem ser encontrados na referência [85] para $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$.

O caso do estado desmagnetizado dc^+ é muito diferente do anterior. Na parte a da figura 6-12, o sistema encontrava-se inicialmente na remanência infinita M_R , e depois da aplicação e remoção de um campo de intensidade $|H_i| < H_{dc}$, a magnetização resultante é $M_d(-H_i)$. Um campo de intensidade semelhante, aplicado no sentido positivo

Figura 6-11: Gráficos de Henkel de tipos *ac* e *dc*⁻ para uma amostra de Sm-Fe-Co.

sobre o sistema previamente desmagnetizado *dc*⁺ (parte *b* da figura 6-12), não terá efeito na magnetização remanente M_r . Isto porque as magnetizações das partículas de coercividades $h_c < H_{dc}$ já estão orientadas no sentido positivo, então $M_r(H_i) = 0$ quando $H_i < H_{dc}$. Entretanto, quando a intensidade do campo é $H_i > H_{dc}$, a situação para M_d e M_r corresponde ao mostrado nas partes *c* e *d* da figura 6-12. Levando em conta as orientações das magnetizações das partículas e os sentidos dos campos aplicados, pode-se ver que as situações mostradas em 6-12 *c* e *d* são equivalentes. Então, para $H_i > H_{dc}$ deve-se esperar que $M_d = -M_r$ e, para um sistema ideal, a linha de Wohlfarth do estado desmagnetizado *dc*⁺ é a mostrada na figura 6-9. Deve-se notar também que as interações entre as partículas devem afetar de igual maneira os valores das remanências M_d e M_r para $H_i > H_{dc}$. Então, pouca (ou nenhuma) informação sobre as interações pode ser obtida de um gráfico de Henkel do tipo *dc*⁺. Utilizando como exemplo a mesma amostra

Figura 6-12: Obtenção das remanências M_d e M_r para um sistema inicialmente desmagnetizado dc^+ .

de Sm-Fe-Co que consideramos até agora, na figura 6-13 mostramos o correspondente gráfico de Henkel de tipo dc^+ . Pode-se ver que, diferentemente do que foi apresentado nos correspondentes gráficos ac e dc^- (vide figura 6-11), não é possível no gráfico dc^+ determinar as regiões com predomínio de interações magnetizantes ou desmagnetizantes. Alguns autores ([86] e [87]) têm afirmado que somente mudando-se o estado desmagnetizado de um sistema, pode-se obter gráficos de Henkel com características e informações muito diferentes (e contraditórias). Nesses trabalhos foram simulados gráficos de Henkel correspondentes a diferentes estados desmagnetizados, porém todas as comparações são feitas em relação à linha de Wohlfarth do tipo ac . Contudo, temos visto nesta discussão que a correta interpretação das interações mostradas por um gráfico de Henkel precisa

Figura 6-13: Gráfico de Henkel de tipo dc^+ para uma amostra de Sm-Fe-Co.

da comparação com a correspondente linha de Wohlfarth, segundo o tipo de desmagnetização utilizada. Fazendo isto, vemos (ainda nas referências citadas acima) que os gráficos de Henkel de tipo dc^- e ac mostram a mesma informação qualitativa a respeito das interações do sistema.

6.2.3 Estados Desmagnetizados ac e Térmico

Consideremos novamente as partes c e d da figura 6-3. Elas mostram uma representação idealizada das prováveis distribuições dos sentidos da magnetização das partículas de um sistema, depois de ter sido desmagnetizado da maneira ac e termicamente. Pode parecer, em princípio, que ambas as configurações são muito próximas. Ou ainda que uma desmagnetização ac feita diminuindo muito suavemente a intensidade do campo oscilante, pode levar a uma configuração de domínios equivalente à que resulta da desmagnetização

térmica. Entretanto, encontramos experimentalmente que isto depende fortemente do sistema considerado. Em ligas nanocristalinas, como as de Sm-Fe-Co, estudadas neste trabalho, o pequeno tamanho dos cristalitos não permite que existam paredes de domínios no interior deles. Desta maneira, no estado termicamente desmagnetizado, cada grão (ou incluso um grupo de grãos) deve constituir um monodomínio. Estatisticamente, devem existir muitas configurações de domínios possíveis, com magnetização resultante nula, que uma amostra possa alcançar partindo de uma desmagnetização térmica. Todas essas configurações, entretanto, devem levar a curvas de magnetização inicial similares dentro do erro experimental.

Encontramos experimentalmente que as curvas de magnetizações iniciais obtidas partindo dos estados desmagnetizados *ac* e térmico são iguais (dentro do erro experimental). Assim, nestes sistemas nanocristalinos, a desmagnetização *ac* deve levar a uma configuração de domínios muito próxima de alguma das configurações possíveis alcançadas mediante a desmagnetização térmica. Isto, além das curvas de magnetizações iniciais, fica refletido nas curvas M_r e nos correspondentes gráficos de Henkel. A figura 6-14 mostra, na parte *a*, as curvas de magnetização inicial *ac* e térmica para a liga de Sm-Fe-Co. Na parte *b* da figura são mostrados os respectivos gráficos de Henkel. Resultados similares no ímã nanocristalino $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ foram encontrados por Villas-Boas *et al.* (referência [85]).

O comportamento mostrado pelas ligas nanocristalinas depois das demagnetizações térmicas e *ac* não pode ser interpretado como um fato geral a todos os materiais magnéticos. Fizemos uma comparação entre o que mostramos para as ligas nanocristalinas e uma amostra de SmCo_5 , obtida pelos métodos tradicionais de metalurgia de pó. O ímã de SmCo_5 possui uma microestrutura formada por grãos de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$ de tamanho médio. No estado desmagnetizado termicamente, esses grãos são multidomínios com várias paredes no seu interior. Além disso, essas paredes possuem grande mobilidade. Isto fica em evidência quando se aplica um campo magnético de algumas centenas de Oe. Este campo é suficiente para produzir o crescimento daqueles domínios que se

Figura 6-14: a) Curvas de magnetização inicial e b) gráficos de Henkel numa amostra de Sm-Fe-Co nanocristalino, partindo dos estados desmagnetizados térmico e *ac*.

encontram na direção do campo aplicado, de maneira que a magnetização da amostra aumenta rapidamente. Isto é mostrado na figura 6-15a. Por outro lado, existe evidência experimental de que depois da saturação, os grãos do material são monodomínios magnéticos (Ref. [88] e [89]) e que, o processo de desmagnetização deve acontecer pela nucleação e rápida propagação de um domínio (ou uns poucos) com magnetização inversa em cada grão do material. Um processo de desmagnetização *ac* no material faz com que os grãos fiquem com as magnetizações orientadas em sentidos alternados segundo sua coercividade. Entretanto, esta é uma situação completamente diferente da mostrada pelo estado termicamente desmagnetizado. A diferença pode ser vista na respectiva curva de magnetização inicial (vide figura 6-15a) e também nos gráficos de Henkel, como se mostra na figura 6-15b.

6.2.4 Gráficos de Henkel e Modelo Móvel de Preisach

A forma em *til* dos gráficos de Henkel que foram mostrados nas figuras 6-11 e 6-14b, parece ser um fato comum aos diversos materiais magnéticos duros nanocristalinos com acoplamento por troca, segundo pode ser encontrado na literatura (vide, por exemplo, as referências [90] para $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$, [85] para $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ e [20] para $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$). Com base na forma mencionada, pode-se pensar que estes materiais apresentam características que determinam a coexistência e concorrência de interações magnetizantes e desmagnetizantes. Em geral, os dados experimentais no gráfico de Henkel atravessam a linha de Wohlfarth quando o campo H_i é muito próximo do campo coercivo H_c do material. Isto fica mais evidente quando se analisam as curvas $\delta M^\pm$ (figura 6-8). Então, para campos menores que H_c , as magnetizações remanentes desmagnetizantes M_d são superiores aos valores esperados para um sistema sem interações. Como tem sido mencionado por diversos autores (Ref. [3], [15], [4], [16]), a causa provável deste efeito deve ser o pequeno tamanho dos grãos das fases presentes. As partículas de coercividades menores podem ter suas magnetizações *seguradas* pelas partículas de maior coercividade durante o processo de desmagnetização. Isto, no modelo móvel de Preisach, é levado em conta através de

Figura 6-15: a) Curvas de magnetização inicial e b) gráficos de Henkel para desmagnetizações *ac* e térmica em SmCo_5 .

uma contribuição positiva ao campo interno do sistema, o termo kM . Parece razoável pensar que esta contribuição seja, ao menos em primeira aproximação, proporcional à magnetização, toda vez que a probabilidade de um grão tiver contato com um outro de magnetização no sentido positivo, deve aumentar com a magnetização do sistema.

A origem das interações desmagnetizantes, por outro lado, pode ser encontrada na própria microestrutura desordenada deste tipo de materiais. Na referência [56], Basso e Bertotti mostram que os gráficos de Henkel obtidos no modelo clássico de Preisach (isto é, com $k = 0$) somente podem ocupar a região $-M_r \leq M_d \leq M_R - 2M_r$. Este resultado é válido para qualquer função de Preisach $p(h_c, h_u)$ e espera-se que a distribuição seja fortemente dependente da microestrutura do sistema. Um fato interessante é que os autores citados mostraram que as regiões do gráfico de Henkel, onde $M_d \simeq -M_r$, são fracamente dependentes do valor k quando se utiliza a versão móvel do modelo. A dependência é mais fraca quanto melhor é obedecida a relação $M_d \simeq -M_r$. Vale notar que na região onde a curva de magnetização inicial ac se superpõe ao ciclo maior de histerese, os valores de M_r deverão ser iguais a $-M_d$. Conseqüentemente, a parte do gráfico de Henkel correspondente a essa região mostrará os efeitos desmagnetizantes da desordem estrutural da liga, independente da intensidade da contribuição magnetizante que leva o gráfico a atravessar a linha de Wohlfarth. Por exemplo, e voltando para a amostra de Sm-Fe-Co, pode-se ver na figura 6-4 que a curva de magnetização inicial ac se superpoe ao ciclo maior de histerese para campos $H_i \gtrsim 18$ kOe. Na figura 6-5a e b vemos que, conseqüentemente, $M_d \simeq -M_r$ nessa região de campos. Então, a parte do gráfico de Henkel ac da figura 6-11 com $M_r/M_R \gtrsim 0.75$ (a região correspondente a $H_i \gtrsim 18$ kOe) está mostrando os efeitos desmagnetizantes da desordem microestrutural do material.

Em resumo, vemos que é possível imaginar que a desordem microestrutural nestes materiais (isto é, a isotropia nas direções cristalográficas dos grãos, os limites de grãos, os defeitos microestruturais, etc.) desfavorece a manutenção do alinhamento das magnetizações das partículas. Porém, o pequeno tamanho das partículas contribui positivamente para esse alinhamento, através da interação de troca.

Figura 6-16: Ciclos de histerese das amostras *M01*, *M02*, *M03* de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$.

6.3 Propriedades Magnéticas de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$

6.3.1 Histerese e Interações Magnéticas

Nossos primeiros estudos em ímãs nanocristalinos com acoplamento por troca foram feitos em ligas de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$. Como foi mencionado no Capítulo 4, foram estudadas três ligas desta composição (chamadas de *M01*, *M02* e *M03*) obtidas por mecano-síntese e posterior tratamento térmico. As diferentes temperaturas dos tratamentos levaram a formação de fases diferentes nas ligas (tabela 4.1). Na figura 6-16 são mostrados os ciclos de histerese a $T = 300$ K para as três amostras e na tabela 6.1, apresentam-se os valores das principais propriedades magnéticas. Como pode-se ver, as três amostras apresentam remanências relativas M_r/M_s acima do valor 0.5. No entanto, este valor é

Tabela 6.1: Propriedades magnéticas das amostras de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$

	<i>M01</i>	<i>M02</i>	<i>M03</i>
$4\pi M_S$ [kG]	8.7 ± 0.2	8.5 ± 0.2	8.3 ± 0.2
$4\pi M_R$ [kG]	5.9 ± 0.1	5.0 ± 0.1	4.8 ± 0.1
$v = M_R/M_S$	0.68 ± 0.03	0.59 ± 0.03	0.58 ± 0.03
H_c [kOe]	6.38 ± 0.05	10.30 ± 0.05	12.40 ± 0.05
$4\pi\chi_{rev0}$ [G/Oe]	0.146 ± 0.005	0.092 ± 0.003	0.066 ± 0.001
$4\pi M_{R_{rev}}$ [kG]	1.3 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.93 ± 0.15
k_m [Oe/G]	24 ± 6	37 ± 9	44 ± 10

marcadamente superior para a amostra *M01* em relação às outras duas. Isto pode estar associado ao fato desta liga possuir a fase magneticamente mole α -Fe na sua microestrutura, o que não acontece com *M02* e *M03*. Nestas duas ligas é esperado que somente se formem fases magneticamente duras. As maiores coercividades das amostras *M02* e *M03* estariam associadas ao mesmo fato. Pode-se ver que o aumento da temperatura do tratamento provocou um incremento na coercividade da liga, porém acompanhada por uma diminuição na remanência.

As curvas *recoil* medidas nestes materiais apresentam as características esperadas em ímãs de fases acopladas por troca, ou seja, grande susceptibilidade e reversibilidade. Isto pode ser visto na figura 6-17. A inclinação das curvas recoil vai diminuindo para as ligas mais coercivas.

Os valores de $M_d(-H_i)$ podem ser obtidos das curvas recoil mostradas e, em conjunto com as medidas de $M_r(H_i)$ respectivas, podemos construir os gráficos de Henkel. Nas três ligas consideradas, os gráficos de Henkel mostram as características que foram mencionadas na subseção 6.2.4 como pode ser visto na figura 6-18, para o estado desmagnetizado *ac*. Para todos os casos, observamos que as interações magnetizantes são dominantes na região de campos menores que o campo coercivo, porém a desordem microestrutural prevalece para campos maiores. Isto é mostrado na figura 6-19.

Figura 6-17: Curvas recoil nas amostras *MO1*, *MO2* e *MO3*.

Figura 6-18: Gráficos de Henkel das amostras de Sm-Fe-Co *M01*, *M02* e *M03*.

Figura 6-19: Curvas δM_d das amostras *M01*, *M02* e *M03*.

6.3.2 Determinação do Parâmetro k_m

Como discutimos na seção 5.3, medidas da susceptibilidade reversível na curva de desmagnetização permitem fazer uma estimativa do valor do parâmetro k_m . Das equações 5.18 e 5.19 temos que k_m pode ser calculado como:

$$k_m = \frac{M_{R_{rev}}}{\chi_{rev0}^i (M_R - M_{R_{rev}})}$$

A componente reversível da magnetização remanente, $M_{R_{rev}}$, é estimada como a integral de χ_{rev}^i entre 0 e o campo onde χ_{rev}^i é máxima. O valor χ_{rev0}^i é a susceptibilidade reversível quando o campo interno é zero. Este valor pode ser calculado mediante interpolação dos valores de χ_{rev}^i medidos a partir de pequenos ciclos na curva de desmagnetização (como foi explicado no capítulo anterior), e aproveitando os valores da susceptibilidade em altos campos da curva de desmagnetização do primeiro quadrante (a qual é reversível). Utilizamos estas idéias no caso dos materiais *M01*, *M02* e *M03*. As três partes da figura 6-20 mostram as respectivas susceptibilidades reversíveis das amostras sob consideração. De maneira coerente ao que se observa nas curvas recoil das amostras, vemos que a componente reversível da susceptibilidade é maior quanto menor é a coercividade da liga. Podemos pensar que a componente reversível da magnetização é principalmente o resultado da contribuição de uma fase magneticamente mole na liga. Então, pode-se esperar que os processos reversíveis em *M01* (que contém α -(Fe,Co)) devem ser mais fortes que nas outras duas ligas. Contudo, as três curvas apresentam comportamentos qualitativos similares. Os máximos de χ_{rev}^i aparecem em campos ligeiramente menores que o campo coercivo da liga (85-90 % de H_c). Os valores de χ_{rev0}^i e $M_{R_{rev}}$, determinados como foi mencionado acima, foram utilizados para o cálculo dos respectivos k_m . Os resultados são mostrados na tabela 6.1. Vemos que os valores de k_m aumentam com o incremento da coercividade da liga e com a diminuição da magnetização de saturação. Na figura 6-21 mostramos os valores de k_m em função de $\frac{H_c}{4\pi M_s}$ para este grupo de ligas. Embora sejam poucos pontos, vemos um comportamento linear que, como será mostrado

Figura 6-20: Susceptibilidades reversíveis em M01, M02 e M03.

Figura 6-21: Valores de k_m em função de $\frac{H_c}{4\pi M_s}$ nas amostras de $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$.

depois, verifica-se também nas amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$.

6.4 Propriedades Magnéticas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$

6.4.1 Histerese e Interações Magnéticas

As composições das ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ estudadas nesta tese foram especificadas no Capítulo 4. Lembramos que se trata de quatro ligas com diferentes teores de Fe (aproximadamente 10, 20, 30 e 40 % atômico). As quatro foram tratadas a 700 °C durante 25 minutos. Os difratogramas de raios X mostram tamanhos de grão médio próximos dos 20 nm. Na tabela 6.2 mostramos os valores da magnetização de saturação, remanência e as respectivas coercividades de $MA1$, $MA2$, $MA3$ e $MA4$.

Os ciclos de histerese das quatro composições (figura 6-22) mostram que, como é esperado, o incremento de Fe nas ligas provoca um aumento na magnetização de saturação, porém acompanhado por uma diminuição da coercividade.

Tabela 6.2: Propriedades magnéticas das amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.

	MA1	MA2	MA3	MA4
$4\pi M_S$ [kG]	6.6 ± 0.2	7.1 ± 0.2	7.7 ± 0.2	8.2 ± 0.2
$4\pi M_R$ [kG]	4.2 ± 0.1	4.3 ± 0.1	4.7 ± 0.1	5.0 ± 0.1
$v = M_R/M_S$	0.62 ± 0.03	0.61 ± 0.03	0.61 ± 0.03	0.62 ± 0.03
H_c [kOe]	19.90 ± 0.05	15.50 ± 0.05	9.70 ± 0.05	5.00 ± 0.05
$4\pi\chi_{rev0}$ [G/Oe]	0.033 ± 0.005	0.060 ± 0.005	0.10 ± 0.05	0.25 ± 0.05
$4\pi M_{R_{rev}}$ [kG]	0.70 ± 0.15	0.90 ± 0.15	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.2
k_m [Oe/G]	75 ± 20	55 ± 20	31 ± 8	16 ± 6
* k_m [Oe/G]	60 ± 10	45 ± 10	30 ± 5	15 ± 5

* Valores obtidos pelo
método de reconstrução

Figura 6-22: Ciclos de histerese a 300 K das ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.

Pode-se ver, também, que a coercividade das ligas consideradas depende em forma aproximadamente linear do teor de Fe. A análise dos valores de M_S e M_R mostra nas quatro ligas remanências relativas $v = M_R/M_S$ em torno de 0.6 a 300 K. Este melhoramento da remanência relativa (acima do valor 0.5 esperado em sistemas não-interagentes) indica a importância da interação de troca entre os pequenos grãos. Estudamos o comportamento de v e da coercividade em função da temperatura, na faixa de 4.2-300 K. Na figura 6-23a mostramos como o campo coercivo nas quatro composições é reduzido com o aumento da temperatura. A redução de H_c em relação ao valor de $H_c(4K)$ vai desde aproximadamente 35% para *MA1* até 20% para *MA4*. Isto é mostrado na parte b da figura 6-23. Por outro lado, a figura 6-24 mostra os gráficos correspondentes a v em função da temperatura. Pode-se observar que o melhoramento da remanência é mais efetivo conforme a temperatura vai diminuindo. Vale mencionar que este resultado é inesperado. Embora não existam medidas do comportamento do parâmetro de anisotropia k_1 para $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$ (a fase predominante nestes materiais) em função da temperatura, a semelhança entre esta fase e a $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ e o incremento da coercividade das ligas estudadas com a diminuição da temperatura sugerem que k_1 deve aumentar quando a temperatura diminui. Desta maneira, largura da parede de domínio δ , e, conseqüentemente, a largura onde a interação de troca é efetiva, deve diminuir com a diminuição da temperatura, segundo a relação $\delta \sim \sqrt{\frac{A}{k_1}}$, onde A é a constante de troca. Assim, espera-se que o melhoramento da remanência seja menor para temperaturas menores. Porém, a figura 6-24 mostra o contrário. Contudo, a figura mostra claramente que este efeito é mais pronunciado na liga *MA4* do que nas outras. Podemos imaginar que o aumento da dureza magnética das partículas de $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$, com a redução em temperatura, torna mais difícil para as partículas menos coercivas inverter a magnetização. Por outro lado, a diferença de *MA4* está no fato que ela possui maior quantidade de α -(Fe,Co) como uma das fases presentes em relação às outras ligas. Então, embora o aumento de coercividade de *MA4* seja relativamente menor (justamente pela alta proporção de Fe), o alto momento da fase α melhora a remanência relativa muito mais que nos outros três

Figura 6-23: a) Dependência da coercividade com a temperatura em *MA1*, *MA2*, *MA3* e *MA4*. b) A diminuição relativa de H_c com o aumento da temperatura, tomando-se como referência o valor a 4 K.

Figura 6-24: Remanências relativas $\nu = M_R/M_S$ em função da temperatura para as amostras MA1, MA2, MA3 e MA4.

casos. Embora nossa análise pareça ser qualitativamente consistente, até agora não existem modelos bem elaborados que sejam capazes de descrever quantitativamente estes comportamentos. Recentemente, Dahlgren *et. al* [91] apresentaram um estudo de ν em função da temperatura, num conjunto de amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ por nós fabricadas. Alguns cálculos micromagnéticos levam a prever que ν deve diminuir com o aumento da temperatura. Porém esses modelos não descrevem corretamente o comportamento experimental. Contudo, este assunto passou a ser tema central da tese de doutoramento de M. Dahlgren e não será tratado aqui.

Os gráficos de Henkel das ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ apresentam as mesmas características que foram mostradas pelas ligas estudadas na seção anterior. Isto é, temos a presença de interações magnetizantes dominantes na região de baixos campos (menores que H_c), e, para campos maiores, dominam as interações desmagnetizantes. A figura 6-25 mostra estes gráficos para as quatro composições, para o caso de desmagnetização ac. Podemos notar que os desvios positivos em relação à linha de Wolhfarth são maiores para as

Figura 6-25: Gráficos de Henkel (desmagnetização ac) para as ligas de Sm-Fe-Co *MA1*, *MA2*, *MA3* e *MA4* a 300 K.

ligas *MA1* e *MA2* (as de maior coercividade) e diminuem para *MA3* e *MA4*. Para esta última liga, os dados do gráfico encontram-se muito próximos da linha correspondendo à ausência de interações.

6.4.2 Determinação do Parâmetro k_m

Da mesma maneira como foi feito na seção anterior, utilizamos medidas da susceptibilidade reversível para determinar os valores de k_m . Na tabela 6.2 mostramos os valores de $4\pi\chi_{rev0}$ e $4\pi M_{Rrev}$ que permitem calcular k_m para cada liga. Novamente vemos que os valores de k_m aumentam linearmente com a grandeza $\frac{H_c}{4\pi M_s}$. Isto é mostrado na figura

Figura 6-26: Valores de k_m em função de $\frac{H_c}{4\pi M_s}$ para as amostras de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.

6-26 junto com a reta que melhor representa os dados. Com base nos comportamentos mostrados nas figura 6-21 e 6-26, é possível considerar que o parâmetro móvel nos materiais estudados segue a relação:

$$k_m = \Phi \frac{H_c}{4\pi M_s} + k_0 \quad (6.4)$$

Temos que $\Phi = 26.6 \pm 0.6$ e $k_0 = 4.5 \pm 0.6$ para $\text{Sm}_{14.5}\text{Fe}_{19.3}\text{Co}_{66.2}$ e $\Phi = 24.5 \pm 0.5$ e $k_0 = 0.9 \pm 0.6$ em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$. Possíveis consequências deste comportamento serão discutidas no Capítulo 7.

6.4.3 Separação das Componentes Reversíveis e Irreversíveis da Magnetização

Com base no Capítulo anterior, podemos escrever para o diferencial de M_{rev} (Eq. 5.7, em unidades *cgs*):

$$4\pi dM_{rev} = 4\pi\chi_{rev}^i dH_i + \eta \ 4\pi dM_{irr}$$

Pela proporcionalidade entre η e χ_{rev}^i (Eq. 5.17):

$$4\pi dM_{rev} = 4\pi\chi_{rev}^i (dH_i + k_m dM_{irr})$$

Utilizando a susceptibilidade irreversível intrínseca (Eq. 5.20), temos:

$$4\pi dM_{rev} = 4\pi\chi_{rev}^i (1 + k_m \chi_{irr}^i) dH_i \quad (6.5)$$

A expressão anterior depende das susceptibilidades intrínsecas reversível e irreversível, além do parâmetro k_m . A susceptibilidade reversível intrínseca pode ser determinada na curva de magnetização inicial, como foi explicado no capítulo 5, além da curva de desmagnetização. Por outro lado, χ_{irr}^i pode ser determinada como a diferença entre χ_{tot}^i e χ_{rev}^i . Então, utilizando o k_m calculado na subseção anterior, a equação 6.5 pode ser integrada a partir de dados experimentais e dessa maneira, podemos ter uma idéia do comportamento de M_{rev} e M_{irr} no processo de magnetização e desmagnetização do material. Como exemplo, consideremos o caso da amostra *MA1*. A figura 6-27 mostra o comportamento da susceptibilidade reversível de *MA1*, medida na curva de magnetização inicial e ao longo da curva de desmagnetização. A figura 6-28, por sua vez, mostra as susceptibilidades intrínsecas total e irreversível. Os dados das susceptibilidades χ_{rev}^i e χ_{irr}^i foram utilizados para integrar numericamente a equação 6.5, considerando simplesmente que no estado desmagnetizado $M_{rev} = 0$. A diferença entre a curva $4\pi M(H_i)$ experimental e a $4\pi M_{rev}(H_i)$, obtida da maneira indicada, é tomada como $4\pi M_{irr}(H_i)$. Os resultados são mostrados na figura 6-29.

Figura 6-27: Susceptibilidade reversível intrínseca de *MA1*.

6.4.4 Determinação das Distribuições de Preisach

Como foi mencionado no Capítulo 3, a simulação dos comportamentos histeréticos de um sistema pode ser feita quando se conhece sua distribuição de Preisach $\mu(\alpha, \beta)$ ou $p(h_c, h_u)$.

A primeira determinação da distribuição de Preisach em ímãs nanocristalinos de Sm-Fe-Co foi feita em nosso laboratório para uma amostra de *MA1*, porém tratada a 600 °C durante 15 minutos. Esta amostra mostrava uma remanência relativa $M_R/M_S = 0.67$, coercividade de $H_c = 18.6$ kOe e magnetização de saturação $4\pi M_S = 7$ kG. A reconstrução de $p(h_c, h_u)$ foi realizada partindo de um conjunto de 45 ciclos menores, os quais foram medidos começando do estado desmagnetizado *ac* da amostra. Os ciclos foram obtidos com espaçamentos de campos de $\Delta H = 1$ kOe até os 30 kOe, depois $\Delta H = 2$ kOe até 50 kOe e finalmente, $\Delta H = 4$ kOe até 74 kOe. Na figura 6-30, mostramos o conjunto de ciclos menores para esta amostra. Levando-se em conta que a distribuição

Figura 6-28: Susceptibilidade intrínseca total e irreversível de *MA1*.

possui uma componente reversível e uma outra irreversível, escrevemos:

$$\mu(\alpha, \beta) = \mu_{irr}(\alpha, \beta) + \mu_{rev}(\alpha, \beta)$$

onde $\mu_{rev}(\alpha, \beta) = \delta\left(\frac{\alpha-\beta}{2}\right) f_{rev}\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)$, conforme foi explicado no Capítulo 4. Como resultado das propriedades da função δ , vemos que μ_{rev} é não-nula somente quando $\alpha = \beta$ (nos picos dos ciclos). Considerando os campos picos aplicados como a variável α e o campo dentro de cada ciclo como β , utilizamos a expressão 3.19:

$$\mu_{irr}(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(\alpha, \beta)}{\partial \alpha \partial \beta}$$

para o cálculo da parte irreversível da distribuição. Da mesma maneira, e como resultado da equação 5.1, a parte reversível foi avaliada como:

$$f_{rev}(\alpha) = \chi_{rev}^i(\alpha)$$

Figura 6-29: Magnetização total e suas componentes reversível e irreversível em *MA1*.

Figura 6-30: Conjunto de ciclos menores utilizados para determinar a distribuição de Preisach numa amostra de Sm-Fe-Co do grupo *MA1*.

onde χ_{rev}^i é a componente reversível da susceptibilidade nos extremos dos ciclos menores. A obtenção dos valores de μ_{irr} e f_{rev} foi feita utilizando-se um programa desenvolvido por G. Bertotti e colaboradores, resultado de uma colaboração estabelecida entre o LMM e o grupo do Prof. Bertotti. Esse programa permite também determinar o parâmetro móvel k_m do sistema com os critérios que foram explicados na seção 3.2.4. É bom comentar aqui dois aspectos que aparecem na implementação do processo descrito na seção mencionada. Em primeiro lugar, a função μ sempre é obtida com muito ruído numérico, o que vem do fato de ter que calcular numericamente uma segunda derivada de dados experimentais. Conseqüentemente, o programa alisa, tanto os dados que serão utilizados como os valores de μ obtidos. Em segundo lugar, e a respeito do erro $\varepsilon(k_m)$ (Eq. 3.20), é normal essa função começar tendo um valor grande para $k_m = 0$, depois

Figura 6-31: Parte irreversível da distribuição de Preisach da amostra *MA1*, reconstruída a partir do conjunto de ciclos menores mostrados acima.

diminuir, alcançar um patamar numa certa faixa de valores de k_m , e depois aumentar novamente. Neste caso, a experiência mostra que a melhor escolha do parâmetro k_m é o valor onde começa o patamar. Normalmente com esse valor se obtém o melhor ajuste dos dados experimentais.

Na figura 6-31, mostramos o resultado correspondente à parte irreversível da distribuição em termos das variáveis (h_c, h_u) , isto é, $p_{irr}(h_c, h_u)$. Como se pode ver, a distribuição apresenta um pico em torno do campo coercivo da liga. É interessante considerar as projeções suavizadas da distribuição p_{irr} sobre os planos $h_c = 0$ (figura 6-32a) e $h_u = 0$ (parte b da mesma figura). A função $\Gamma(h_u)$ é a projeção em $h_c = 0$ da função

p_{irr} , isto é, $\Gamma_u(h_u) = \sum_j p_{irr}(h_{c_j}, h_u)$. Esta função apresenta uma forma que pode ser aproximada razoavelmente por uma distribuição de tipo gaussiana. Entretanto, a projeção sobre $h_u = 0$, $\Gamma_c(h_c) = \sum_j p_{irr}(h_c, h_{u_j})$ lembra a uma distribuição log-normal. Como mencionamos no Capítulo 3, uma fatorização de p_{irr} em funções de h_c e h_u é uma situação que pode aparecer em sistemas de pequenas partículas interagentes.

Por outro lado, a parte reversível da distribuição pode ser simplesmente calculada medindo a susceptibilidade no início dos ciclos menores. Existe a dificuldade de que a viscosidade magnética provoca um pequeno incremento inicial da magnetização na ponta dos ciclos (figura 6-33), o que leva a uma susceptibilidade aparentemente negativa. Entretanto, este problema pode ser superado determinando-se o valor da susceptibilidade na proximidade do campo pico α (o que deve ser muito próximo do valor em α se não houvesse viscosidade). A distribuição de valores de susceptibilidade reversível $\chi_{rev}^i = f_{rev}$ para a amostra considerada é mostrada na figura 6-34. Vemos que ela pode ser razoavelmente aproximada por uma distribuição lorentziana.

Com a distribuição de Preisach determinada numericamente, é possível recalculer os ciclos para avaliar a qualidade da reconstrução de p e calcular o valor do parâmetro móvel, como foi explicado no Capítulo 3. Em todas as reconstruções feitas em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe}, \text{Co})_{82}$, os erros em função de k_m apresentavam o comportamento mostrado na figura 6-35. Então, os valores de k_m correspondem ao início do patamar apresentado pela função $\text{erro}(k_m)$. Para o caso específico da amostra considerada, vemos que a partir de $k_m \simeq (60 \pm 10) \text{Oe/G}$ as mudanças no erro são muito pequenas. O procedimento anterior foi posteriormente repetido em todas as ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe}, \text{Co})_{82}$. A figura 6-36 mostra as projeções das distribuições p_{irr} das quatro ligas estudadas sobre os planos $h_c = 0$ (figura 6-36a) e $h_u = 0$ (parte b da figura). As partes reversíveis das distribuições são mostradas na figura 6-37. Os valores de k_m determinados da maneira explicada acima estão em excelente acordo com os determinados a partir de medidas de susceptibilidade reversível, segundo se pode ver comparando as duas últimas linhas da tabela 6.2.

Figura 6-32: Projeções da distribuição p_{irr} nos planos $h_c = 0$ e $h_u = 0$.

Figura 6-33: Detalhe da ponta de um ciclo menor em Sm-Fe-Co.

6.4.5 Simulação das Propriedades Magnéticas Mediante o Modelo Móvel de Preisach

Depois de determinar k_m para cada liga, pode-se reconstruir os ciclos menores para serem comparados com os experimentais. Nas figuras 6-38 e 6-39, mostram-se alguns ciclos experimentais e calculados (de diferentes regiões do plano $H - M$) para as ligas *MA1*, *MA2* (Fig. 6-38) e *MA3* e *MA4* (Fig. 6-39). Vemos que temos um acordo razoável entre ambos os conjuntos de dados, mostrando que o formalismo do modelo de Preisach é perfeitamente aplicável em ímãs nanoestruturados.

As formas mostradas pelas distribuições de Preisach dos materiais nanocristalinos sob estudo, motivaram-nos a escolher expressões analíticas para representar $p(h_c, h_u)$ e, desta maneira, simular os comportamentos apresentados pela magnetização em função do campo. Então, escrevemos a função de Preisach como:

$$p(h_c, h_u) = \frac{A}{4\pi h_c \sigma_c \sigma_u} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma_c^2} \ln^2 \left(\frac{h_c}{h_0} \right) \right] \exp \left(-\frac{h_u^2}{2\sigma_u^2} \right) +$$

Figura 6-34: Componente reversível da distribuição de Preisach para uma amostra de Sm-Fe-Co.

$$\delta(h_c) \left\{ f_0 + \frac{B}{\omega} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{h_u}{\omega} \right)^2 \right]} \right\} \quad (6.6)$$

Desta maneira, a parte irreversível da distribuição é representada por uma distribuição log-normal em h_c e gaussiana em h_u , com larguras σ_c e σ_u , respectivamente. O parâmetro h_0 representa o ponto onde a distribuição log-normal é máxima e deve ter um valor próximo do campo coercivo (utilizando grandezas normalizadas $h_0 \simeq 1$). O valor de A representa a contribuição total dos processos irreversíveis quando o sistema está saturado. A parte reversível de p foi aproximada por uma distribuição lorentziana de largura ω e área B . O parâmetro f_0 representa um deslocamento da distribuição reversível em relação à origem do eixo h_u . Ele vem do fato que os campos aplicados para obter os ciclos menores não chegam a saturar os materiais estudados, de maneira que ainda para campos altos ($H_a \gtrsim 3H_c$) se tem uma contribuição à componente reversível da susceptibilidade que vem da rotação dos domínios no material.

Vale mencionar que em nossos primeiros estudos sobre a aplicação do modelo de

Figura 6-35: Erro em função de k_m na determinação da distribuição de Preisach.

Preisach em ligas nanocristalinas (Ref. [92]), chegamos a simular o comportamento qualitativo mostrado pelos gráficos de Henkel das amostras *M01* e *M03*, somente considerando a parte irreversível da distribuição. Porém, a contribuição reversível é necessária para se obter um bom ajuste das curvas de histerese dos materiais, toda vez que a susceptibilidade não-nula que aparece nos extremos dos ciclos menores só pode ser simulada considerando uma componente reversível em p .

Para simular os comportamentos magnéticos de nossos materiais, utilizamos o programa *MMP.EXE* que mencionamos no capítulo anterior. Para ajustar os valores dos diversos parâmetros da distribuição 6.6, guiamo-nos pelas distribuições reconstruídas a partir dos dados experimentais (figuras 6-36 e 6-37). As larguras dessas distribuições, tanto como as áreas que envolvem, podem ser consideradas como primeiras aproximações aos parâmetros de 6.6. Também, é útil tentar ajustar as distribuições de campos coercivos e áreas (perdas) que apresentam os ciclos menores de amostra (Ref. [93]). Nas simulações, as magnetizações foram normalizadas pelo valor de saturação e os campos, pelo

Figura 6-36: Projeções das distribuições p_{irr} nos planos $h_c = 0$ e $h_u = 0$ para as quatro ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.

Figura 6-37: Partes reversíveis das distribuições de Preisach das ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.

campo coercivo. Utilizamos os valores de k_m que foram calculados a partir das susceptibilidades reversíveis. Comparando as curvas $M(H)$ calculadas com as experimentais, pudemos obter o conjunto de valores para os parâmetros da distribuição 6.6, que melhor reproduz os comportamentos experimentais. Estes valores são mostrados na tabela 6.3.

Ainda que a função 6.6 seja uma representação muito simplificada da verdadeira distribuição de Preisach nestes compostos, ela permite descrever qualitativamente bem os principais aspectos da histerese (Ref. [94]). Por exemplo, nas figuras 6-40-6-43, mostramos uma comparação entre os dados experimentais e as curvas calculadas utilizando 6.6 para as quatro ligas deste estudo. Vemos que tanto os ciclos principais como as curvas recoil são bem simuladas pelo modelo móvel de Preisach. Os gráficos de Henkel simulados estão também qualitativamente de acordo com os experimentais (figura 6-44). É também interessante observar as previsões do modelo a respeito das componentes reversível e irreversível da magnetização. Na figura 6-45, mostramos as componentes calculadas pelo nosso programa, para a amostra *MA1*. Observamos também um acordo

Figura 6-38: Comparação entre ciclos experimentais e calculados mediante o modelo de Preisach em *MA1* e *MA2*.

Figura 6-39: Comparação entre ciclos experimentais e calculados mediante o modelo de Preisach em *MA3* e *MA4*.

Tabela 6.3: Parâmetros das distribuições de Preisach analíticas utilizadas nas simulações das histereses nas ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$

	$MA1$	$MA2$	$MA3$	$MA4$
A	0.42 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.43 ± 0.01
σ_c	0.50 ± 0.02	0.45 ± 0.02	0.53 ± 0.02	0.65 ± 0.02
σ_u	0.70 ± 0.02	0.75 ± 0.05	0.75 ± 0.05	0.75 ± 0.05
h_0	1.14 ± 0.02	1.14 ± 0.02	1.15 ± 0.02	1.20 ± 0.05
f_0	0.025 ± 0.005	0.030 ± 0.005	0.030 ± 0.005	0.010 ± 0.005
ω	1.55 ± 0.05	1.55 ± 0.05	1.55 ± 0.05	1.85 ± 0.05
B	0.47 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.53 ± 0.01

muito bom entre o mostrado por esta figura e a correspondente à integração de dM_{rev} (figura 6-29).

Figura 6-40: Ciclos de histerese e curvas recoil experimentais e simuladas mediante o modelo móvel de Preisach em *MA1*.

Figura 6-41: Ciclos de histerese e curvas recoil experimentais e simuladas mediante o modelo móvel de Preisach em *MA2*.

Figura 6-42: Ciclos de histerese e curvas recoil experimentais e simuladas mediante o modelo móvel de Preisach em MA3.

Figura 6-43: Ciclos de histerese e curvas recoil experimentais e simuladas mediante o modelo móvel de Preisach em *MA4*.

Figura 6-44: Comparação entre os gráficos de Henkel experimentais e calculados mediante o modelo móvel de Preisach em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.

Figura 6-45: Cálculo da magnetização total e as componentes reversível e irreversível para a amostra *MA1*, utilizando a função analítica 6.6.

6.5 Viscosidade Magnética em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$

O problema de separar a magnetização total em componentes reversíveis e irreversíveis aparece, de forma natural, quando se estuda a dependência da magnetização com o tempo. A magnetização de uma amostra, inicialmente saturada e submetida a um certo valor de campo desmagnetizante (que é mantido constante no tempo), muda com o tempo. Este fenômeno é conhecido como *viscosidade magnética* e fornece informação sobre o processo de desmagnetização do material (Ref. [95]). Os primeiros estudos sobre viscosidade magnética datam do final do século passado [96]. Nos anos 50, os trabalhos de Street e co-autores (Ref. [97], [98] e [99]) relacionaram a viscosidade magnética com as propriedades intrínsecas do material. Isto foi feito supondo que a magnetização de um material ferromagnético encontra-se normalmente em estados metaestáveis, e que a energia térmica permite ultrapassar as barreiras de energia entre estados. Assim, mostrou-se que se a distribuição de barreiras de energia que podem ser ativadas termicamente, é aproximadamente constante nas vizinhanças do campo aplicado, a magnetização do material varia com o tempo de acordo com:

$$M(t) = M_0 \pm S \ln(1 + t/\tau) \quad (6.7)$$

onde S é chamado de *viscosidade magnética*. M_0 e τ são parâmetros de ajuste e, em geral, a relação acima descreve muito bem os comportamentos observados experimentalmente. O sinal em 6.7 será positivo na curva de magnetização inicial e negativo na curva de desmagnetização. O parâmetro S depende da geometria da amostra através do fator desmagnetizante D e está relacionado com a susceptibilidade irreversível $\chi_{irr} = \frac{dM_{irr}}{dH_a}$ (que também depende de D):

$$S = S_v \chi_{irr}$$

O parâmetro S_v é uma grandeza que independe da geometria da amostra e é chamado de *parâmetro de viscosidade magnética* ou *campo de flutuação*. Uma interessante analo-

gia entre o problema da viscosidade magnética e a deformação plástica (Estrin *et al.* Ref. [100]) permite obter uma equação constitutiva que vincula o campo interno H_i , a magnetização irreversível M_{irr} e sua derivada temporal $\dot{M}_{irr}$:

$$dH_i = \frac{1}{\chi_{irr}^i} dM_{irr} + S_v d \ln \left(\dot{M}_{irr} \right) \quad (6.8)$$

ou:

$$\dot{H}_i = \frac{1}{\chi_{irr}^i} \dot{M}_{irr} + S_v \frac{\ddot{M}_{irr}}{\dot{M}_{irr}} \quad (6.9)$$

Esta equação constitutiva foi utilizada por Crew (Ref. [75]) junto com a equação 5.7 para mostrar que a relação correta entre o parâmetro S_v e a susceptibilidade irreversível intrínseca é:

$$S_v = \frac{S (1 + D\chi_{tot}^i + \eta D\chi_{irr}^i)}{\chi_{irr}^i (1 + \eta)} \quad (6.10)$$

No capítulo anterior mostramos que a grandeza η é proporcional à susceptibilidade reversível intrínseca e que a constante de proporcionalidade é o fator k_m . Assim, podemos escrever:

$$S_v = \frac{S (1 + D\chi_{tot}^i + D\chi_{irr}^i k_m \chi_{rev}^i)}{\chi_{irr}^i (1 + k_m \chi_{rev}^i)} \quad (6.11)$$

Vemos então que as interações de longo alcance influem na determinação do valor correto do parâmetro S_v .

6.5.1 Viscosidade Magnética nas Curvas de Magnetização Inicial

Embora as medidas de viscosidade magnética sejam feitas normalmente sobre a curva de desmagnetização, é interessante observar como este fenômeno se apresenta nas curvas de magnetização inicial. Como discutimos no começo deste capítulo, a maneira de desmagnetizar uma amostra influi fortemente na curva de magnetização inicial. Veremos que isto se reflete de forma direta nas medidas de viscosidade.

Vamos considerar as medidas feitas na liga de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$ MA3. Depois de des-

magnetizar a amostra (de maneira ac , dc^+ ou dc^-), aplicava-se um campo de intensidade H_a , o qual era mantido constante durante 300 segundos. Observou-se que o nosso equipamento levava uns 5 segundos antes do campo estabilizar, e que depois, o campo ficava estável dentro de uma faixa de 10 Oe aproximadamente, em torno do campo aplicado. Assim, os dados iniciais correspondentes aos primeiros 5 segundos foram desprezados nas medidas. O valor M_0 em 6.7 era tomado como o valor da magnetização inicial (dos dados considerados). O valor de τ depende do material estudado e do equipamento (Ref. [101]) e foi escolhido como aquele que proporcionava a melhor linearidade entre $M(t)$ e $\ln(1 + t/\tau)$ para todos os experimentos em uma mesma liga. Encontramos que $\tau = 1.3$ s para todas as ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$. A figura 6-46 mostra dados do comportamento do aumento da magnetização $4\pi\Delta M(t) = 4\pi M(t) - 4\pi M_0$ para $MA3$, quando o campo aplicado foi de $H_a = 8.13 \pm 0.01$ kOe e o estado desmagnetizado foi ac . O ajuste linear destas curvas permite calcular a distribuição de viscosidade magnética S em função do campo aplicado. Na figura 6-47, mostramos $S(H_i)$ de $MA3$ para os três estados desmagnetizados. Vemos que os resultados estão de acordo com as idéias que foram discutidas no começo deste Capítulo. Quando o estado desmagnetizado é dc^+ , a viscosidade S é zero para valores de campo inferiores ao campo coercivo do material. Isto porque os momentos magnéticos das partículas com coercividades menores que H_c estão orientadas no sentido do campo. Quando o campo aplicado supera H_c , a viscosidade magnética aumenta de maneira brusca. Como a maior parte das partículas deve possuir coercividades em torno de H_c , a magnetização disponível para se orientar (e conseqüentemente S) deve ser máxima em H_c . No caso da desmagnetização dc^- acontece o contrário. A viscosidade aumenta desde zero até um valor máximo antes do campo coercivo, e depois diminui rapidamente para campos acima de H_c . Também se pode inferir da análise da figura, que o comportamento de S para o estado desmagnetizado ac é uma média entre os dois comportamentos extremos analisados antes. Isto é coerente com a interpretação de que, neste estado, metade das partículas estão disponíveis para se orientar no sentido do campo.

Figura 6-46: Medida de viscosidade magnética em uma amostra de *MA3* desmagnetizada ac.

Figura 6-47: Viscosidade magnética em função do campo aplicado e do estado desmagnetizado em *MA3*.

6.5.2 Viscosidade Magnética na Curva de Desmagnetização

Finalmente estudamos o comportamento da viscosidade magnética na curva de desmagnetização, e a influência do parâmetro k_m na determinação do campo S_v (equação 6.11). As medidas de viscosidade foram feitas da maneira que foi descrito na subseção anterior. Porém, o efeito na curva de desmagnetização é bem mais pronunciado. Uma medida característica da diminuição da magnetização com o tempo na curva de desmagnetização para uma amostra *MA3* é mostrada na figura 6-48. Comparando este comportamento com o mostrado na figura 6-47, vemos que a variação da magnetização é quase três vezes maior na curva de desmagnetização comparado com a curva de magnetização inicial. Isto leva a valores maiores do parâmetro S . No gráfico da figura 6-49, mostramos o comportamento de $S(H_i)$ para as quatro composições de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$. Podemos observar que o efeito de viscosidade magnética nos materiais nanocristalinos é maior para as ligas de maior coercividade. Este comportamento concorda com o observado em materiais tradicionais (Ref. [95]). Partindo das viscosidades medidas, determinamos os valores do parâmetro S_v para cada material. Com o intuito de determinar a importância do valor de k_m nesta determinação, fizemos o cálculo da equação 6.10, levando em conta o valor de k_m e desprezando-o. Os resultados são mostrados na figura 6-50. Vemos que os dados calculados sem considerar k_m são entre 20 e 40 % maiores que os correspondentes à expressão correta 6.10 (Ref. [76]). Isto também foi encontrado na liga de $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ fabricada por resfriamento rápido e posterior tratamento térmico (vide Capítulo 4). Nas ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$, a susceptibilidade reversível representa somente entre 2 e 8 % da susceptibilidade total. Por outro lado, em $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ temos que χ_{rev}^i é 30 % de χ_{tot}^i . Medidas de susceptibilidade reversível (figura 5-4) mostraram que o valor do parâmetro móvel para este material foi de $k_m = 5 \pm 2$ Oe/G. Novamente, os valores corretos de S_v são 40 % menores que os calculados sem considerar k_m . Isto é mostrado na figura 6-51.

Em resumo, vemos que as interações de longo alcance em ímãs nanoestruturados, expressas aqui através do parâmetro k_m do modelo de Preisach, não podem ser desprezados no cálculo do parâmetro de viscosidade magnética.

Figura 6-48: Medida de viscosidade magnética em uma amostra de *MA3* na curva de desmagnetização.

Figura 6-49: Viscosidade magnética em função do campo para as ligas de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$.

Figura 6-50: Determinação do parâmetro de viscosidade S_v em $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$ considerando as interações de longo alcance (bolinhas brancas) e desprezando-as (bolinhas pretas).

Figura 6-51: Determinação do parâmetro de viscosidade S_v em $\text{Pr}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ considerando as interações de longo alcance (bolinhas brancas) e desprezando-as (bolinhas pretas).

Capítulo 7

Conclusões

7.1 Discussão dos Resultados

Neste trabalho foram estudadas propriedades magnéticas de ligas nanocristalinas de Sm-Fe-Co, nas quais a fase principal presente foi a magneticamente dura $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_7$. Um moinho para moagens de alta energia foi instalado e foram introduzidas melhorias no equipamento original, que permitiram fazer moagens em atmosfera controlada. Como resultado, obtivemos ímãs nanocristalinos de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe},\text{Co})_{82}$ com excelentes propriedades magnéticas: remanências relativas $M_R/M_S \gtrsim 0.6$ e coercividades na faixa 5-20 kOe, dependendo do teor de Fe nas ligas.

Com base em considerações fenomenológicas sobre a distribuição de campos coercivos $\rho(h_c)$ nos materiais, interpretamos de maneira consistente a influência das interações e dos estados desmagnetizados na forma dos gráficos de Henkel.

Mostramos que o Modelo Móvel de Preisach é uma poderosa ferramenta para o estudo e interpretação das propriedades magnéticas em materiais coercivos. Nosso estudo permitiu interpretar a histerese mostrada pela componente reversível da magnetização, como sendo um fenômeno associado às interações de longo alcance do sistema. No modelo, essas interações são levadas em conta através do chamado parâmetro móvel k_m . Mostramos de maneira analítica e também a partir do modelo móvel de Preisach, que

a função de inter-relação entre as componentes reversível e irreversível da magnetização, $\eta = \left(\frac{dM_{rev}}{dM_{irr}} \right)_{H_i}$, é proporcional à susceptibilidade reversível intrínseca χ_{rev}^i e que a constante de proporcionalidade é k_m . Isto nos permitiu desenvolver um método para a determinação do valor de k_m a partir de medidas de susceptibilidade reversível. Interpretamos as diferenças encontradas nas susceptibilidades irreversíveis intrínseca e dc como sendo consistentes com a existência de histerese na magnetização reversível.

Fizemos as primeiras determinações das distribuições de Preisach $p(h_c, h_u)$ em ímãs nanocristalinos a partir de conjuntos de ciclos menores de histerese das amostras. Os valores de k_m obtidos dessas determinações estão em excelente acordo com os valores calculados a partir das susceptibilidades reversíveis, dentro dos erros experimentais. As distribuições de Preisach reconstruídas mostraram formas compatíveis com a fatorização na qual os campos coercivos h_c não são afetados pelos campos de interação h_u . Isto nos levou a propor funções analíticas para as distribuições de Preisach, as quais permitiram simular os principais aspectos do comportamento da magnetização em função do campo nos ímãs de $\text{Sm}_{18}(\text{Fe,Co})_{82}$. Obtivemos um excelente acordo entre as previsões do modelo e os dados experimentais em ciclos menores, curvas recoil e gráficos de Henkel. O comportamento das componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização, segundo as previsões do modelo móvel, concordam com o esperado analiticamente.

Medidas de viscosidade magnética foram feitas com o intuito de avaliar a influência do parâmetro k_m no cálculo do parâmetro de viscosidade S_v . Encontramos que correções próximas de 40 % em S_v podem ser esperadas em ímãs nanocristalinos quando é levada em conta a inter-relação entre as componentes reversível e irreversível da magnetização.

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Durante nosso trabalho, adquirimos uma experiência considerável com o Modelo Móvel de Preisach e o uso desse modelo para analisar materiais nanocristalinos. É importante ressaltar que há poucos estudos de interações em materiais magnéticos duros e nenhuma

determinação da função de Preisach, além da nossa, para estes materiais. Podemos então dizer que nosso trabalho é pioneiro neste campo. Porém, a complexidade microestrutural das ligas de Sm-Fe-Co tem impedido relacionar os parâmetros do modelo com a microestrutura do material. Propomos duas maneiras complementares de enfrentar esta dificuldade. Em primeiro lugar, seria possível aplicar o modelo num sistema mais simples, onde a microestrutura possa ser razoavelmente controlada e as propriedades magnéticas intrínsecas serem conhecidas. Filmes finos em forma de bicamadas de Fe/SmCo₅, fabricados por pulverização catódica (*sputtering*), poderiam, por exemplo, ser úteis para este propósito. Em segundo lugar, é possível aplicar o modelo a sistemas micromagnéticos uni e bidimensionais que simulam materiais nanocristalinos. Poder-se-ia então relacionar os parâmetros do modelo móvel de Preisach, com os parâmetros que controlam as interações nos sistemas micromagnéticos.

Recentemente Bertotti (Ref. [57]) desenvolveu uma variante do Modelo Móvel de Preisach que inclui comportamentos dinâmicos da magnetização (viscosidade magnética) e dependência da curva de histerese com a velocidade do campo aplicado. Realizamos estudos preliminares que mostraram ser possível aplicar esta variante do modelo em ímãs nanocristalinos (ref. [102]). Estes estudos deveriam ser continuados, uma vez que eles podem contribuir com o entendimento dos processos histeréticos dinâmicos em materiais coercivos.

É interessante comentar um aspecto sobre a proporcionalidade encontrada entre o parâmetro móvel k_m e a grandeza $H_c/4\pi M_s$ (capítulo 6). Considerações energéticas do modelo de Preisach feitas por Bertotti (Ref. [73]) mostram que é possível esperar uma proporcionalidade entre k_m e $\frac{H_A}{4\pi M_s}$, onde H_A é o campo de anisotropia do material. A combinação de ambos os resultados leva a uma equação entre H_c e H_A que tem a mesma estrutura que o modelo de nucleação de Kronmüller (Ref. [39]). Contudo, os estudos sobre a validade do modelo de nucleação em ímãs sempre se referem a uma determinada liga, variando-se o campo de anisotropia H_A através de mudanças na temperatura. No presente estudo, entretanto, obtivemos quatro ligas diferentes com a mesma fase principal.

Porém, o diferente teor de Fe nas ligas provocou valores diferentes de H_A . O que nossa análise de Preisach sugere é que, ao menos nestes materiais nanocristalinos, as variações da coercividade mostradas são compatíveis com o modelo de nucleação. Um estudo posterior deveria ser feito envolvendo uma única liga e a determinação do parâmetro k_m em função da temperatura. Dessa maneira, poder-se-ia fazer uma comparação entre estes resultados do modelo de Preisach e o modelo de nucleação.

Bibliografia

- [1] R.W. McCallum, A.M. Kadin, G.B. Clemente, J.E. Keem, *J. Appl. Phys.* **61** 8 (1987) 3577.
- [2] R. Coehoorn, D.B. de Mooij, J.P.W.B. Duchateau and K.H.J. Buschow, *J. de Phys.* **49** C8 (1988) 669.
- [3] E.F. Kneller, R. Hawig, *IEEE Trans. Mag.* **27** (1991) 3588.
- [4] R. Skomski, J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B* **48** 21 (1993) 15812.
- [5] A. Manaf, M. Leonowicz, H.A. Davies, R.A. Buckley, *Mat. Letters* **13** (1992) 194.
- [6] J. Ding, Y. Liu, P.G. McCormick, R. Street, *J. Magn. Magn. Mat.* **123** (1993) L239.
- [7] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, *J. Alloys Comp.* **191** (1993) 197.
- [8] R.A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials, Structure and Properties*, Academic Press (1994).
- [9] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Krieger Publishing Company (1964).
- [10] P. Cambell, *Permanent Magnet Materials and their Applications*, Cambrige University Press (1994).
- [11] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, J.J. Becker, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1001.

- [12] M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2083.
- [13] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2078.
- [14] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc.* **A240** (1948) 599.
- [15] H. Fukunaga, H. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1347.
- [16] T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mat.* **127** (1993) L273.
- [17] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mat.* **153** (1996) 35.
- [18] L. Schultz, J. Wecker, E. Hellstern, *J. Appl. Phys.* **61** 8 (1987) 3583.
- [19] L. Withanawasam, G.C. Hadjipanayis, R.F. Krause, *J. Appl. Phys.* **75** 10 (1994) 6646.
- [20] M.V.P. Altoé, M.S. Lancarotte, H.R. Rechenberg, F.P. Missell, J.M. González, *IEEE Trans. Mag.* **31** (1995) 3614.
- [21] V. Villas-Boas, S.A. Romero, F.P. Missell, *Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys*, eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg e F.J.G. Landgraf (World Scientific, Singapore, 1996) 31.
- [22] M.V.P. Altoé, C.E. Echer, G. Thomas, *NanoStructured Mat.* **8** 1 (1997) 19.
- [23] K. Schnitzke, L.Schultz, J. Wecker, M. Katter, *A. Phys. Lett.* **57** 26 (1990) 2853.
- [24] J.M.D. Coey, H. Sun, *J. Magn. Magn. Mat.* **87** (1990) L251.
- [25] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mat.* **114** (1992) 35.
- [26] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, *J. Magn. Magn. Mat.* **124** (1993) L1.
- [27] J. Ding, Y. Liu, R. Street, P.G. McCormick, *J. Appl. Phys.* **75** 2 (1994) 1032.

- [28] J. Wecker, M. Katter, L.Schultz, *J. Appl. Phys.* **69** 8 (1991) 6058.
- [29] Y. Liu, M.P. Dallimore, P.G. McCormick, *J. Magn. Magn. Mat.* **116** (1992) L320.
- [30] Y. Khan, *Acta Crys.* **B29** (1973) 2502.
- [31] H. Saito, M. Takahashi, T. Wakiyama, G. Kido, H. Nakagawa, *J. Magn. Magn. Mat.* **82** (1989) 322.
- [32] G. Schneider, E.-TH. Henig, H.L. Lukas, G. Petzow, *J. Less-Common Met.* **110** (1985) 159.
- [33] N. Murillo, J. González, F. Cebollada, V.E. Martín, J.M. González, L. Schultz, *IEEE Trans. Mag.* **29** 6 (1993) 2857.
- [34] R.S. Perkins, S. Strässler, *Phys. Rev. B* **15** 1 (1977) 477.
- [35] R.S. Perkins, S. Strässler, *Phys. Rev. B* **15** 1 (1977) 490.
- [36] R.S. Perkins, H. Nagel, *Physica B* **80** (1975) 143.
- [37] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, *J. Magn. Magn. Mat.* **135** (1994) 200.
- [38] P.A.I. Smith, P.G. McCormick, R. Street, *13th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications*, Birmingham, UK, (1994) 425.
- [39] H. Kronmüller, *Phys. Stat. Sol. B* **144** (1987) 385.
- [40] A. Hernando, I. Navarro, J.M. González, *Europhys. Lett.* **20** 2 (1992) 175.
- [41] J.M.González, F. Cebollada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 1 (8) (1994) 173.
- [42] T. Schrefl, R. Fischer, J. Fidler, H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.* **76** 10 (1994) 7053.
- [43] H. Kronmüller, R. Fischer, M. Seeger, A. Zern, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) 2274.

- [44] D.C. Jiles, D.L. Atherton, *J. Appl. Phys.* **55** 6 (1984) 2115.
- [45] D.C. Jiles, *IEEE Trans. Mag.* **28** 1 (1993) 27.
- [46] F. Ossart, T.A. Phung, *J. Appl. Phys.* **67** 9 (1990) 5379.
- [47] D.A. Philips, L.R. Dupré, J.A. Melkebeek, *IEEE Trans. Mag.* **31** (1995) 3551.
- [48] F. Preisach, *Zeit. Phys.* **94** (1935) 277.
- [49] S.H. Charap, A. Ktena, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5818.
- [50] I.D. Mayergoyz, *Mathematical Models of Hysteresis*, Springer-Verlag New York Inc. (1991).
- [51] G. Bertotti, *IEEE Trans. Mag.* **28** (1992) 2599.
- [52] M. Krosnoselskii, A. Pokrovskii, *Systems with Hysteresis*, Nauka, Moscow, (1983).
- [53] R.A. Guyer, K.R. McCall, G.N. Boitnott, *Phys. Rev. Lett.* **74** 17 (1995) 3491.
- [54] I.D. Mayergoyz, T.A. Keim, *J. Appl. Phys.* **67** 9 (1990) 5466.
- [55] E. Della Torre, *IEEE Trans. on Audio and Elec.* **AU-14** 2 (1966) 86.
- [56] V. Basso, G. Bertotti, *IEEE Trans. Mag.* **30** 1 (1994) 64.
- [57] G. Bertotti, *Phys. Rev. Lett.* **76** 10 (1996) 1739.
- [58] G. Bertotti, V. Basso, *J. Appl. Phys.* **73** 10 (1993) 5827.
- [59] J.S. Benjamin, *Metall. Trans.* **1** (1970) 2943.
- [60] W. Heisz, L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **53** 4 (1988) 342.
- [61] L. Schultz, *Mater. Sci. Eng.* **97** (1988) 15.
- [62] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, *Il Nuovo Cimento* **13** 4 (1991) 459.

- [63] L. Liu, M. Magini, *J. Mater. Res.* **12** 9 (1997) 2281.
- [64] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1992).
- [65] D.R. Cornejo, F.P. Missell, J.M. González, *J. Magn. Magn. Mat.* **157** (1996) 529.
- [66] M.F. de Campos, *Dissertação de Mestrado*, Escola Politécnica da USP (1995).
- [67] M.F. de Campos, F.J.G. Landgraf, N.H. Saito, S.A. Romero, A.C. Neiva, F.P. Missell, E. de Moraes, S. Gama, E.V. Obrucheve, B.V. Jalnin, aceito para publicação em *J. Appl. Phys* (1998).
- [68] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **30** (1959) 548.
- [69] B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company (1972).
- [70] D-X Chen, J.A. Brug, R.B. Glodfarb, *IEEE Trans. Mag.* **27** 4 (1991) 3601.
- [71] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, *Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron powder Diffraction Patterns*, DBWS 9411 User's Guide, Release 30.3.95.
- [72] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermediate*, Asm International (1991).
- [73] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press, Boston, (1998), in press.
- [74] R. Cammarano, P.G. McCormick, R. Street, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) 2327.
- [75] D.C. Crew, P.G. McCormick, R. Street, *IEEE Trans. Mag.* **32** 5 (1996) 64.
- [76] D.R. Cornejo, V. Villas-Boas, F.P. Missell, aceito para publicação em *J. Appl. Phys* (1998).

- [77] E.H. Feutrill, P.G. McCormick, R. Street,, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) 2320.
- [78] R.S. Tebble, W.D. Corner, *Proc Phys. Soc.* **63** B (1950) 1005.
- [79] D.C. Crew, S.H. Farrant, P.G. McCormick, R. Street, *J. Magn. Magn. Mat.* **163** (1996) 299.
- [80] R. Schumann, *J. Magn. Magn. Mat.* **150** (1995) 349.
- [81] P.R. Bissell, R.W. Chantrell, G. Tomka, J.E. Knowles, M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Mag.* **25** 5 (1989) 3650.
- [82] E.P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 595.
- [83] R.A. McCurrie, P. Gaunt, *Proc. Intern. Conf. on Magnetism*, Nottingham (1964) 780.
- [84] O. Henkel, *Phys. Stat. Sol.* **7** (1964) 919.
- [85] V. Villas-Boas, S.A. Romero, F.P. Missell, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 4434.
- [86] R.D. McMichael, F. Vajda, E. Della Torre, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5692.
- [87] F. Vajda, E. Della Torre, R.D. McMichael, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5689.
- [88] F.J.A. den Broeder, H. Zijlstra, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 2688.
- [89] J.D. Livingston, D. Luther Martin, *IEEE Trans. Mag.* **mag-20** 1 (1984) 140.
- [90] J.F. Liu, I. Ahmad, H.A. Davies, P.Z. Zhang, S.G. Huo, R.A. Buckley, *8th Int. Symp. on Mag. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys*, Birmingham, United Kingdom, (1994) 161.
- [91] M. Dahlgren, R. Grössinger, D. R. Cornejo, F. P. Missell, aceito para publicação em *J. Appl. Phys* (1998).
- [92] D.R. Cornejo, F.P. Missell, J.M. González, *J. Appl. Phys.* **79** (8) (1996) 6312.

- [93] D.R. Cornejo, M. LoBue, V. Basso, G. Bertotti, F.P. Missell, *Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys*, eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg e F.J.G. Landgraf (World Scientific, Singapore, 1996) 429.
- [94] D.R. Cornejo, M. LoBue, V. Basso, G. Bertotti, F.P. Missell, *J. Appl. Phys.* **81** (8) (1997) 5588.
- [95] D. Givord, M.F. Rossignol, V. Villas-Boas, F. Cebollada, J.M. González, *Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys*, eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg e F.J.G. Landgraf (World Scientific, Singapore, 1996) 21.
- [96] J.A. Ewing, *Philos. Trans.* **176** (1885) 569.
- [97] R. Street, J.C. Wooley, *Proc. Phys. Soc.* **62** A (1949) 562.
- [98] R. Street, J.C. Wooley, *Proc. Phys. Soc.* **63** B (1950) 509.
- [99] R. Street, J.C. Wooley, P.B. Smith, *Proc. Phys. Soc.* **65** B (1952) 679.
- [100] Y. Estrin, P.G. McCormick, R. Street, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 4845.
- [101] K.-H. Müller, D. Eckert, A. Handstein, M. Wolf, S. Collocott, C. Andrikidis, *Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys*, eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg e F.J.G. Landgraf (World Scientific, Singapore, 1996) 381.
- [102] M. LoBue, D.R. Cornejo, V. Basso, F.P. Missell, G. Bertotti, aceito para publicação em *IEEE Trans. Mag* (1998).

LISTA DE PUBLICAÇÕES ORIGINÁRIAS DESTE TRABALHO

- F. P. Missell, M. V. P. Altoé, D. R. Cornejo. **Magnetic Interactions in Enhanced-Remanence Permanent Magnets.** *Proceedings of the III Latin-American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and Their Applications*, Venezuela, 1995.
- D. R. Cornejo, J. M. González, F. P. Missell. **Magnetization Reversal on Recoil Curves in SmCo_5 and Nanocrystalline SmFeCo .** *J. Magn. Magn. Mat.* **157/158** (1996) 529.
- D. R. Cornejo, J. M. González, F. P. Missell. **Magnetic Interactions in Nanocrystalline SmFeCo ,** *J. Appl. Phys.* **79** 8 (1996) 6312.
- J. M. González, R. Smirnov-Rueda, F. Cebollada, M. Emura and D. R. Cornejo. **Micromagnetic Investigation of the Influence of the Intrinsic and Extrinsic Properties on the Coercivity of Hard Magnetic Materials.** *Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys*, eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg e F.J.G. Landgraf (World Scientific, Singapore, 1996) v. 2 346.
- D. R. Cornejo, M. Lo Bue, V. Basso, G. Bertotti and F. P. Missell. **Preisach Model Applied to Nanocrystalline SmFeCo .** *Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys*, eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg e F.J.G. Landgraf (World Scientific, Singapore, 1996) v. 2 429.
- D. R. Cornejo, M. Lo Bue, V. Basso, G. Bertotti and F. P. Missell. **Moving Preisach Model Analysis of Nanocrystalline SmFeCo .** *J. Appl. Phys.* **81** 8 (1997) 5588.
- M. Lo Bue, D. R. Cornejo, V. Basso, F. P. Missell and G. Bertotti. **Analysis of Magnetic After-Effects in Nanocrystalline SmFeCo by Means of the Preisach Hysteresis Model.** Aceito para publicação em *IEEE Trans. Mag* (1998).
- M. Dahlgren, R. Grössinger, D. R. Cornejo and F. P. Missell. **Analysis of Magnetic Behavior of Exchange Enhanced SmFeCo Magnets.** *J. Appl. Phys* **83** 11 (1998) 6268.
- D. R. Cornejo, V. Villas-Boas and F. P. Missell. **Reversible Processes and Magnetic Viscosity of Nanocrystalline Permanent Magnets.** *J. Appl. Phys* **83** 11 (1998) 6637.
- D. R. Cornejo and F. P. Missell. **Application of the Preisach Model to Nanocrystalline Magnets.** Aceito para publicação em *J. Magn. Magn. Mat.* (1998).
- D. R. Cornejo and F. P. Missell. **Study of Reversible and Irreversible Magnetization Processes Using the Moving Preisach Model.** Submitido ao 43rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials MMM98, Miami, Florida USA.