

SBI-IFUSP



305M810T1268

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

VISCOSIDADE MAGNÉTICA
E MECANISMOS DE COERCIVIDADE
EM ÍMÃS DE Nd-Fe-B E Nd-Dy-Fe-B

João Carlos Gil Martínez

Frank P. Murrell
H. A. A. A.

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Depos em 08/03/88

Trabalho Financiado por
FAPESP, CNPq, FINEP

São Paulo
1988



Sylna

0129531

538

M 385 N

M

e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Martínez, João Carlos Gil

Viscosidade magnética e mecanismos de coercividade
em ímãs de Nd-Fe-B e Nd-Dy-Fe-B. São Paulo, 1988.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física. Departamento de Física dos Mate-
riais e Mecânica.

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

Unitermos: 1. Viscosidade magnética em ímãs perma-
nentes de Nd-Fe-B e Nd-Dy-Fe-B; 2. Mecanismos de coer-
cividade nesses sistemas.

USP/IF/SBI - 02/88

**VISCOSIDADE MAGNÉTICA
E MECANISMOS DE COERCIVIDADE
EM ÍMÃS DE Nd-Fe-B E Nd-Dy-Fe-B**

- Aguiar, M. S. Severino
- Antonio Domingues dos Santos
- Augusto C. Neta
- Daniel Rodrigues
- Fernando J. G. Lourenço
- Maria Luiza Sartorelli
- Maria Virginia P. Alves
- Angelo A. Romero
- Regina Vlas Dias Gomes
- Luiz Pires
- Luiz C. Pereira
- Luiz H. K. K. K.
- Luiz H. K. K. K.

*"To search for perfection is all very well
But to look for heaven is to live here in hell"*

STING

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos os que participaram, direta ou indiretamente, da minha formação e, em especial, às pessoas abaixo citadas, que muito me auxiliaram na confecção deste trabalho.

Pela orientação e infinita paciência

Frank P. Missell

Pelo patrocínio

FAPESP, CNPq, FINEP

ao Grupo

Aguinaldo Medici Severino
Antônio Domingues dos Santos
Augusto C. Neiva
Daniel Rodrigues
Fernando J.G. Landgraf
Maria Luísa Sartorelli
Maria Virgínia P. Altoé
Sergio A. Romero
Valquíria Vilas Boas Gomes

Pelo apoio logístico

Angelo Piccini
Carlos C. Becerra
Hercílio R. Rechenberg
Nei Fernandes de Oliveira Júnior

Pelo apoio técnico

Carlo Alberto Barione
Celso Cláudio Perego
Delson Gonçalves Justo
Flávio do Carmo Fontenelle
Francisco de Paula Oliveira
Jayme Borges Junior
José Teodósio da Silva
Juceli Moutinho Sampaio
Marcelo Shiroma Lancarotte

Marco Antônio Meira
 Noelia Simões Sampaio
 Paulo Balbacham
 Paulo Sérgio Martins da Silva
 Ramon Valls Martin
 Walter Soares de Lima
 Wilson de Frias Monteiro
 Wilson Santana de Moura

Pelo apoio administrativo

Alice Ruiz Garcia
 Armando de Souza Macedo
 Enza Enrica Matteis Toscano
 Marli Solange Pessin
 Rui do Paraíso Braga

Pela assessoria em metalografia

Cláudio Geraldo Schon

Aos porteiros

Carlos Silveira Leite
 Geraldo Leão Souto
 Vanildo de Oliveira Monteiro
 Walter Soares de Sousa

Pelas freqüentes trocas de idéias

Jean Jacque Préjean
 Laurent Puech
 Valdir Bindilatti
 Tia Cacilda

Arte

Carlos Roberto Marques

O objetivo do trabalho é obter informações a respeito dos mecanismos responsáveis pela histerese magnética em ímãs de Nd-Fe-B.

Inicialmente discutimos os fatores determinantes na configuração interna da magnetização de um ímã. Esses fatores são a anisotropia magnetocristalina, a relação entre a coercividade e o tamanho das partículas constituintes do material, a configuração dos domínios magnéticos em sistemas uniaxiais como o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e o papel dos defeitos no "endurecimento" magnético desses materiais.

Na sequência, estudamos o processo de magnetização em si. Consideramos a relação entre a estrutura de domínios e a curva de magnetização, a contribuição do mecanismo de rotações homogêneas para a histerese e a relação existente entre o movimento de paredes de domínio e a magnetização da amostra.

Tratamos a "viscosidade magnética", um fenômeno que recentemente vem sendo observado em ímãs de Nd-Fe-B. Ao variarmos bruscamente o campo magnético aplicado, a variação resultante da magnetização da amostra apresenta um certo atraso, que é a viscosidade magnética. No caso específico dos nossos materiais, a variação da magnetização obedece a um comportamento do tipo $\Delta M = Cte + S \cdot \ln(t)$, sendo t o tempo medido a partir do instante em que o campo magnético é mudado bruscamente. Apresentamos uma discussão desse fenômeno, em termos de uma distribuição de sistemas de dois níveis. Recentemente Givord e colaboradores apresentaram um modelo para a dependência da energia dos níveis com o campo magnético aplicado H . É possível testar esse modelo comparando medidas de viscosidade em ímãs orientados e não orientados.

Estudamos quatro amostras feitas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo e Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT); e três amostras comerciais. Cinco das amostras (4 IFUSP-IPT; uma SUMITOMO) foram preparadas a partir de técnicas de metalurgia do pó, enquanto que duas (General Motors) foram preparadas por "melt-spinning". A magnetização inicial das duas amostras feitas por resfriamento rápido foi estudada e comparada com os resultados obtidos para os magnetos sinterizados, pois as duas feitas por resfriamento rápido deveriam apresentar mecanismos de coercividade diferentes. A fim de obtermos informações adicionais a respeito dos meca-

nismos de coercividade, fizemos medidas de histerese e viscosidade magnética para várias temperaturas.

A fim de caracterizarmos completamente as nossas amostras, desenvolvemos métodos para determinar a distribuição de orientações dos grãos. Isto nos permitiu fazer um teste adicional para um modelo proposto pelo grupo de Givord.

The objective of this work is to get information about the mechanisms responsible for magnetic hysteresis in Nd-Fe-B and Nd-Dy-Fe-B permanent magnets.

First we discuss the factors which determine the internal configuration of the magnetization in a permanent magnet. These factors are the magnetic anisotropy, the relationship between coercivity and particle size, the configuration of the magnetic domains in uniaxial systems such as $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ and the importance of the defects in the "hardening" of these materials.

We studied the process of magnetization. We considered the relationship between the domain structure and the magnetization curve, the contribution of the mechanism of homogeneous rotations to the hysteresis, and the relationship between the movement of domain walls and the magnetization of the sample.

We considered the problem of magnetic after-effect, a phenomenon that can be observed in permanent magnets of Nd-Fe-B. Changing suddenly the applied field, the resultant variation of the magnetization of the sample presents a delay, which is the magnetic after-effect. In the specific case of our materials, the change of the magnetization obeys the relation $\Delta M = Ct + S \ln(t)$, where t is the time measured from the instant of which the magnetic field is changed. We introduce a discussion of this phenomenon from the viewpoint of a distribution of two level systems. Recently Givord *et al* presented a model for the energy dependence of the two levels with the magnetic applied field H . It is possible to test this model comparing measurements of the magnetic after-effect for oriented and non-oriented magnets.

We studied 4 samples made at the Instituto de Física, Universidade de São Paulo (IFUSP) and the Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), and 3 commercial magnets. Five samples (4 IFUSP-IPT, one SUMITOMO) were prepared by powder metallurgy techniques, while two (General Motors) were prepared by melt-spinning. The initial magnetization of the two melt-spun samples was studied and compared with the results obtained for the sintered magnets; because the two melt-spun samples should present different coercivity mechanisms than the sintered material. To get additional information about the coercivity mechanisms, we made measurements of

hysteresis and after-effect at several fixed temperatures.

To characterize completely the samples, we developed methods for determining the distribution of orientations of the grains. This allowed us to make an additional test of the model proposed by the group of Givord.

I - INTRODUÇÃO; 1

II - REVISÃO TEÓRICA

1 - Fatores determinantes da configuração interna da magnetização

1.1 - Anisotropia magnetocristalina; 4

1.2 - Domínios magnéticos em sistemas uniaxiais; 6

1.3 - Coercividade em partículas finas; 8

1.4 - O papel dos defeitos; 10

2 - Processo de magnetização

2.1 - Curva de magnetização e estrutura de domínios; 15

2.2 - Mecanismo de rotações homogêneas; 16

2.3 - Movimento de paredes; 21

3 - Viscosidade magnética

3.1 - Introdução ; 23

3.2 - Sistemas de dois níveis (SDN); 25

3.3 - SDN e a magnetização ; 26

3.4 - Viscosidade e fator desmagnetizante; 32

3.5 - Dependência de S_V com a direção do campo aplicado; 33

III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

1 - Confeção das amostras; 35

2 - Caracterização física - Métodos

2.1 - Observação da estrutura de domínios; 37

2.2 - Determinação do grau de orientação ; 40

3 - Caracterização magnética - Métodos

3.1 - Descrição da montagem; 42

3.2 - Procedimentos; 45

IV - RESULTADOS

1 - As amostras; 49

2 - Histerese em função da temperatura; 51

3 - Magnetização inicial; 55

4 - Viscosidade magnética em função da temperatura; 60

V - CONCLUSÕES; 66

VI - BIBLIOGRAFIA; 68

I - INTRODUÇÃO

Um ímã permanente (IP) é um material que armazena energia magnética. Depois de sua magnetização inicial, um IP é capaz de gerar um campo magnético em uma dada região do espaço, sem o uso de correntes elétricas. O campo de um IP pode ser usado para exercer força sobre um condutor pelo qual passe uma corrente, como um motor ou um alto-falante; defletir um feixe de partículas carregadas, como num síncrotron; induzir uma força eletromotriz em um condutor móvel, como um gerador; ou simplesmente exercer uma força em um corpo magnetizado ou magnetizável, como na vedação de uma geladeira.

Usualmente, o fator de qualidade de um IP é o produto energético máximo $(BH)_{max}$, que é o valor máximo de BH no segundo quadrante de uma curva de histerese. O produto energético máximo (ou simplesmente produto energético) é inversamente proporcional ao volume de material necessário para produzir uma dada densidade de fluxo em um dado volume do espaço^[1]. As unidades usuais para $(BH)_{max}$ são megagauss-oersted (MG.Oe) no sistema cgs ou kilojoules por metro cúbico (kJ.m^{-3}) no Sistema Internacional.

Os primeiros ímãs permanentes foram os óxidos naturais ou "pedras de ímã". Os primeiros IP artificiais foram aços "endurecidos" por têmpera. As propriedades magnéticas dos aços foram melhoradas na virada do século pela adição de vários elementos como tungstênio, mas o produto energético jamais excedeu $7,96\text{kJ.m}^{-3}$ (1MG.Oe). Nos anos 30, as propriedades dos IP foram melhoradas com a descoberta das ligas de Fe-Ni-Al-Co, mais tarde conhecidas coletivamente por Alnico. Os produtos energéticos destas ligas superavam 48kJ.m^{-3} .

Os aços magnéticos e o Alnico foram desenvolvidos pelo método de tentativa e erro. O grande avanço conceitual ocorreu nos anos 40 com Kittel e Néel, que introduziram o conceito de monocristais formando monodomínios. Para um monocristal muito pequeno, é energeticamente desfavorável a formação de uma parede de domínio. No modelo mais simples, a magnetização da partícula se inverte por rotação homogênea. O campo necessário para essa rotação é diretamente proporcional à anisotropia efetiva do material. Em um famoso trabalho de 1948^[2], Stoner e Wohlfarth apresentaram o comportamento magnético esperado para conjuntos de monodomínios de vários tamanhos e graus de alinhamento. Este modelo determinou os desenvolvimentos subsequentes na

rea de IP. Nos anos 50, a Philips desenvolveu na Holanda ferrites feitas a partir de bário, estrôncio e óxidos de ferro. As ferrites eram constituídas por pequenos monocristais de estrutura hexagonal e anisotropia uniaxial, alinhados por campos magnéticos. Cada monocristal constitui neste caso um monodomínio. Os produtos energéticos obtidos eram da mesma ordem de grandeza que os do Alnico. Os dois materiais não têm no entanto um comportamento magnético semelhante. Para as ferrites de Bário, o H_C é bem maior do que para o Alnico, e a curva de BH é mais próxima de uma curva ideal. Até o início dos anos 60, acreditava-se que a obtenção de bons ímãs estava relacionada com alto valor para a magnetização, forte anisotropia uniaxial e a obtenção de monodomínios. Em 1967, Strnat et al [3] mostrou que era possível obter ímãs permanentes a partir de compostos de terra-rara (Tr) e cobalto. Por volta de 1970 apareceram comercialmente IP de SmCo_5 . Os produtos energéticos giravam em torno de $160\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, cerca de quatro vezes maiores do que para Alnico. Em 1977, distúrbios políticos no Zaire, maior produtor mundial de Co, provocaram um aumento de aproximadamente 8 vezes no preço desta matéria-prima. Por outro lado, o Co é um metal estratégico, uma vez que ele entra na composição de ligas de largo emprego na indústria aeronáutica (superligas). Estes dois fatores limitaram fortemente a expansão da indústria de ímãs de terra-rara, e mostraram a necessidade de se encontrar outros compostos para IP.

No SmCo_5 existem fortes evidências de que as partículas constituintes não são monodomínios. As partículas invertem a sua magnetização por movimento de paredes, e o H_C é determinado pelo aprisionamento ou nucleação das paredes. Este fato gerou uma série de debates que, como veremos ao longo deste trabalho, persistem até hoje.

A "segunda geração" de ímãs de terra-rara surgiu por volta de 1980 com os compostos de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, que apresentam magnetizações maiores (mais Co) e produtos energéticos acima de $200\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Nestes materiais adicionam-se quantidades substanciais de ferro e cobre, e pequenas quantidades de zircônio, háfnio e titânio.

Em 1983, a Sumitomo Special Metals Co.Ltd. e a General Motors, anunciaram a produção de ímãs de Nd-Fe-B, com produtos energéticos indo de 240 a $360\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. O grande interesse político-econômico em substituir-se o Co nos ímãs de Sm-Co, levou a indústria a investir na pesquisa de materiais, como os compostos TR-Fe, o que levou às ligas de TR-Fe-B. Hoje várias empresas fabricam e investem na pesquisa desses ímãs (Sumitomo, Crucible, GM, Vacuumschmelze GmbH, UGIMAG, etc.). Esses materiais apresentam, no entanto, uma temperatura de Curie muito baixa (aproximadamente 300°C contra os 800°C do Sm-Co), o que faz com que as propriedades magnéticas sejam fortemente dependentes da temperatura. Atualmente, procura-se melhorar a qualidades desses ímãs a altas temperaturas, através de duas tendências. Uma consiste em substituir-se pequenas quantidades

de Fe por Co, o que aumenta o T_C do material^[4]. Uma outra consiste em procurar eliminar outras fases, óxidos, etc. de modo a melhorar ainda mais as características magnéticas do material, de forma que, a altas temperaturas, o rendimento continue aceitável.

Em meados de 1984, foi iniciada no IFUSP, a confecção de ligas de Pr-Fe-B, usando o "melt-spinner" recém-construído. O resfriamento rápido havia sido usado por **Croat et al** ^[5], da GM, para controlar o tamanho do grão em ligas de Nd-Fe-B, e assim controlar H_C . Os materiais fabricados por essa técnica, pelo nosso grupo, apresentaram coercividades comparáveis aos melhores resultados obtidos na época ($\mu_0 H_C = 1,4T$). Seguindo a idéia do grupo da Sumitomo^[6], por volta de abril de 1985, iniciou-se, em conjunto com o IPT, um esforço no sentido de desenvolver no país a tecnologia de fabricação de ímãs de TR-Fe-B (TR=terra-rara) a partir da técnica de metalurgia do pó. Em agosto de 1986, este esforço conjunto do IFUSP e do IPT recebeu um apoio financeiro do programa PADCT.

Dentro deste contexto, este trabalho visou fornecer subsídios para futuros desenvolvimentos, através de uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pela histerese magnética nos ímãs de Nd-Fe-B e Nd-Dy-Fe-B.

Além da introdução, este trabalho está dividido em cinco partes. Na primeira fazemos uma revisão teórica, onde vemos quais são os fatores determinantes na configuração interna da magnetização, como se dá o processo de magnetização em si e o que é viscosidade magnética (assunto de grande atualidade em IP de TR-Fe-B). Na segunda parte, descrevemos as técnicas experimentais empregadas, explicando os processos de fabricação das amostras, e dando detalhes a respeito das montagens experimentais e procedimentos de medida. Na terceira parte, apresentamos e discutimos os resultados obtidos. Na quarta, temos uma conclusão, onde além de uma síntese do trabalho, mostraremos caminhos a serem seguidos no futuro. A última é uma bibliografia.

1 - Fatores Determinantes da Configuração Interna da Magnetização

1.1 - Anisotropia Magnetocristalina

Por anisotropia magnética entendemos a dependência da energia interna com a direção da magnetização espontânea. Geralmente a energia de anisotropia magnética possui a simetria do cristal, e por isso é chamada de anisotropia magnetocristalina⁽¹⁾. Ímãs de Nd-Fe-B são sistemas polifásicos, onde a fase principal é constituída por $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, cujo grupo espacial é $P4_2/mnm$. Existem quatro unidades de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ por cela unitária. As constantes de rede são $a=8.802\text{\AA}$ e $c=12.199\text{\AA}$ ^[7]. Na figura 1 temos uma representação da cela unitária.

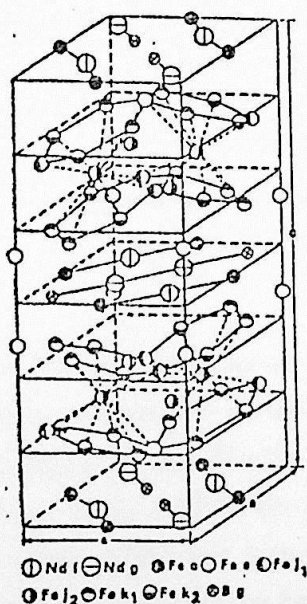


Figura 1. Célula unitária de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ^[8].

Do ponto de vista magnético, essa fase apresenta uma simetria uniaxial que faz com que a direção estável para a magnetização interna (eixo fácil), à temperatura ambiente,

encontre-se paralela ao eixo cristalográfico c . À medida em que a magnetização interna se afasta do eixo c , a energia de anisotropia cresce com o crescimento do valor de φ (que é o ângulo entre o eixo c e a direção da magnetização), até atingir um máximo para $\varphi = 90^\circ$, para retornar então ao valor inicial em $\varphi = 180^\circ$. Fenomenologicamente essa energia pode ser expressa em termos de séries de potências de $\text{sen}^2\varphi$:

$$\Phi_K = K_1 \text{sen}^2\varphi + K_2 \text{sen}^4\varphi + \dots \quad (1)$$

Usualmente, o primeiro termo é suficiente para exprimir a energia de anisotropia. No entanto, para os nossos sistemas, abaixo de 135K, o eixo fácil deixa de coincidir com o eixo c ^[9]. Esse comportamento não pode ser descrito se levarmos em conta apenas o primeiro termo da energia de anisotropia.

Para termos uma idéia das ordens de grandeza das constantes de anisotropia, temos na *tabela 1*, valores para ferro, níquel, cobalto e Nd-Fe-B.

Substância	K_1 (J/m ³)	K_2 (J/m ³)
Ferro ^[1]	4.8×10^4	$\pm 5 \times 10^3$
Níquel ^[1]	-4.5×10^3	2.34×10^3
Cobalto ^[1]	4.1×10^5	1.0×10^5
Nd ₂ Fe ₁₄ B ^[6]	4.4×10^6	0.7×10^6

TABELA 1. Valores de K_1 e K_2 para várias substâncias à temperatura ambiente.

As constantes K_1 e K_2 podem ser medidas de diversas formas⁽¹⁾: magnetômetro de torque, ressonância ferromagnética, método de *Sucksmith e Thomson*^[10-11], etc. Nesse último método, mede-se a magnetização M em função do campo H , aplicado ao longo de uma direção perpendicular ao eixo fácil, e plota-se $\frac{H}{M}$ em função de M^2 . Para compreendermos melhor esse método, vamos olhar um pouco para a energia interna total do sistema. A energia interna Φ_t é composta por quatro termos^[12]:

$$\Phi_t = \Phi_{ex} + \Phi_K + \Phi_s + \Phi_H \quad (2)$$

Φ_{ex} corresponde à energia de "exchange": $\Phi_{ex} = A(\vec{\nabla}\varphi)^2$, onde A é a constante de "exchange". Φ_s corresponde à energia do campo desmagnetizante: $\Phi = \frac{1}{2}N_{\parallel}M_{\parallel}^2 + \frac{1}{2}N_{\perp}M_{\perp}^2$,

onde N_{\parallel} e N_{\perp} são os fatores desmagnetizantes ao longo do eixo c e do eixo perpendicular a c , respectivamente. M_{\parallel} e M_{\perp} são as projeções da magnetização, paralela e perpendicular ao eixo c . Reescrevendo, obtemos que $\Phi_s = (N_{\parallel} + N_{\perp})M_S^2 \sin^2 \varphi + N_{\parallel}M_S^2$, onde M_S é a magnetização de saturação. Finalmente Φ_H é a energia magnetostática: $\Phi_H = -M_S H \cos(\varphi - \psi)$, onde ψ é o ângulo que o campo aplicado faz com o eixo fácil, e φ o ângulo entre a magnetização e o eixo fácil. Um estudo mais minucioso de (2) será feito na parte 2.2 deste trabalho.

Tomando $\psi = \frac{\pi}{2}$, supondo que os spins girem de forma homogênea ($\vec{\nabla}\varphi = \vec{0}$) e minimizando (2), obtemos a seguinte expressão^[10,11]:

$$\frac{H}{M} = 2 \frac{K_c}{M_S^2} + 4 \frac{K_2}{M_S^4} M^2 \quad (3)$$

com $K_c = K_1 + \frac{1}{2}(N_{\perp} - N_{\parallel})M_S^2$. Ajustando-se portanto uma reta a $\frac{H}{M}$ contra M^2 e conhecendo-se a geometria da amostra, obtemos diretamente os valores de K_1 e K_2 . Este método funciona desde que tenhamos uma amostra perfeitamente orientada, o que só é possível se esta for um monocristal.

1.2 - Domínios Magnéticos em Sistemas Uniaxiais

Em sistemas com simetria uniaxial, teremos predominantemente, paredes de 180° , que correspondem a interfaces onde os spins rodam de 180° de um domínio a outro. Se o plano de observação de um sistema de domínios contiver a direção do eixo fácil, as paredes de domínio deverão se apresentar como retas (figura 2.a^[1]). Se uma parede apresentasse um aspecto parecido com o da figura 2.b, pólos magnéticos seriam induzidos na parte curva da parede o que provocaria o aparecimento de um campo desmagnetizante. Não havendo obstáculos que preservassem uma tal configuração, a ação do campo desmagnetizante faria com que a porção deformada da parede voltasse a ter uma intersecção retilínea ao longo de um plano contendo o eixo fácil. Se observarmos as paredes de domínio perpendicularmente ao eixo fácil, longe da superfície do cristal, podemos encontrar paredes muito sinuosas como aparece na figura 3, porque essa sinuosidade não vai provocar o aparecimento de pólos livres na superfície da parede. No entanto, quanto mais recurvada for a superfície maior será a energia das paredes. As paredes procurarão portanto reduzir a sua superfície, a menos que outros elementos como inclusões, inhomogeneidades na composição e tensões internas estabilizem uma configuração imprevista.

Na interface entre um meio ferromagnético e o vácuo (por exemplo), a energia magnética do sistema pode ser reduzida pelo fechamento do circuito magnético^[13-15]

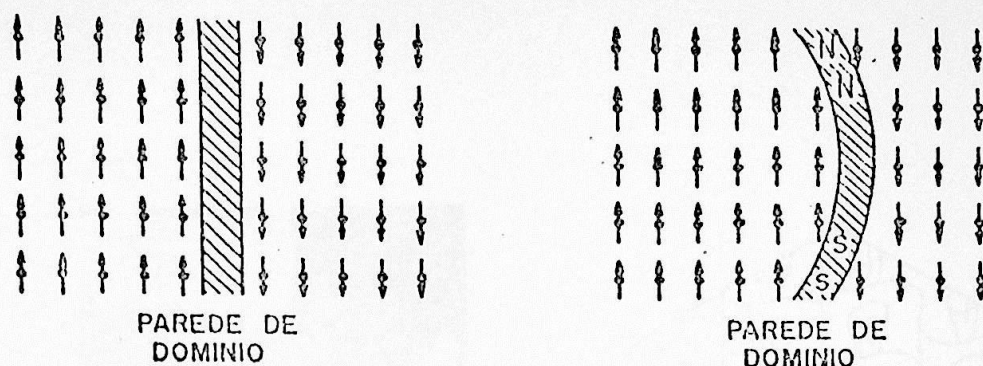


Figura 2. Figura mostrando o aparecimento de pólos livres na porção curva de uma parede de domínio.

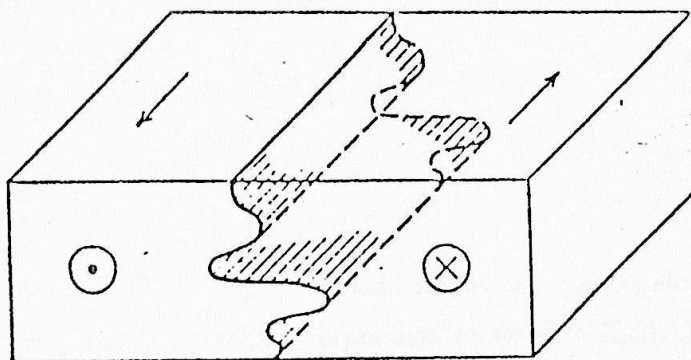
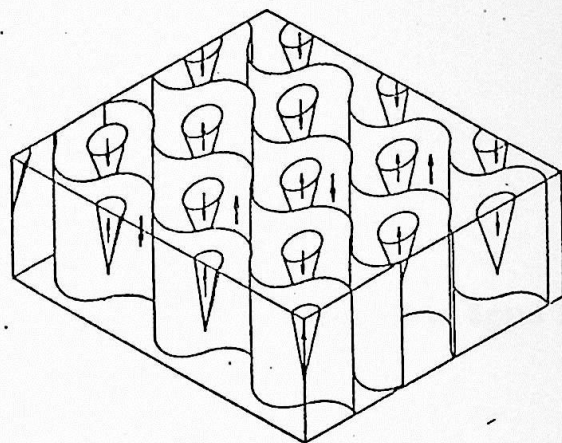


Figura 3. Configuração possível para uma parede de 180° .

a partir de domínios prismáticos magnetizados paralelamente à superfície. Esses são os chamados "domínios de fechamento". No entanto, em sistemas uniaxiais a magnetização nos domínios de fechamento encontrar-se-ia orientada ao longo de uma direção perpendicular ao eixo fácil, o que é energeticamente desfavorável. Na verdade esses prismas nunca foram observados em cristais com simetria uniaxial. Eles só puderam ser observados em cristais com simetria cúbica. Ao estudarmos, por efeito Kerr, um monocristal de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ num plano perpendicular ao eixo fácil (figura 4.a), visualizamos uma figura cuja interpretação não é trivial. A interpretação mais provável aparece na figura 4.b^[1,12,14]. Neste caso a superfície de cada domínio está povoada de domínios secundários em forma de cone, reduzindo a energia superficial. Por outro lado as paredes não obedecerão à condição



(a)



(b)

Figura 4. a) Microfotografia de domínios obtida por efeito Kerr, pelo nosso grupo no IFUSP, para um plano de observação perpendicular ao eixo fácil. b) Diagrama mostrando uma interpretação de a)^[12,13,16].

de anulação das cargas magnéticas superficiais, o que significa um acréscimo na energia de parede. Experimentalmente, este parece ser o arranjo energeticamente mais favorável em sistemas com simetria uniaxial. Essa mesma estrutura de domínios de fechamento foi observada em outros materiais de estrutura uniaxial como o Cobalto e Ferrite de Niquel com 0.1% de cobalto^[13].

1.3 - Coercividade em partículas finas

O diâmetro médio das partículas tem uma influência determinante na coercividade do sistema. Na figura 5, temos esquematicamente, a dependência da coercividade com o tamanho de partícula. Vemos que existem regiões em que atuam mecanismos diferentes.

Reduzindo progressivamente o tamanho de partícula, distinguimos as seguintes regiões:

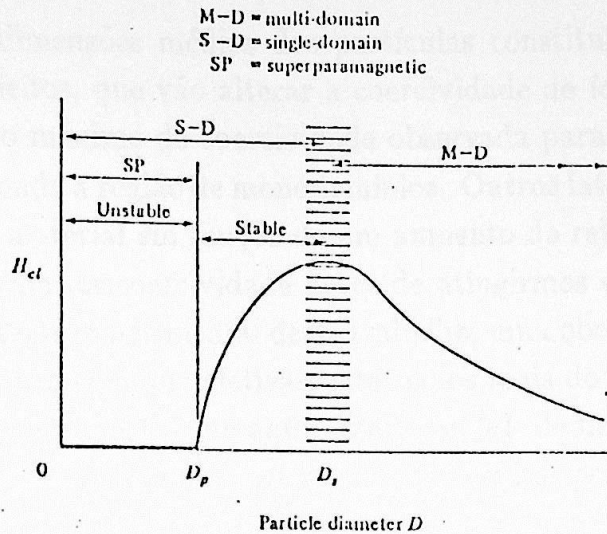


Figura 5. Coercividade intrínseca H_{ci} em função do diâmetro de partícula. Esta figura foi extraída do capítulo 11 do *Cullity*^[16].

- a) Temos estruturas com vários domínios para tamanhos de partículas acima de um tamanho crítico D_S .
- b) Abaixo de D_S , cujo valor não está bem definido, as partículas tornam-se monodomínios. Nesta região a coercividade atinge um máximo. As partículas de tamanho D_S , ou menores, têm a sua magnetização alterada pela rotação de "spins".
- c) Para tamanhos de partícula entre D_S e D_P , efeitos de flutuação térmica reduzem o valor de H_c à medida que cai o tamanho de partícula.
- d) Abaixo de D_P os tempos de relaxação são muito pequenos com relação ao tempo de medida, de forma que não conseguimos medir uma histerese. Temos aqui superparamagnetismo.

Vemos então que um cálculo da coercividade intrínseca para monodomínios seria o limite superior para a coercividade de um dado material.

Ao estudarmos, no Nd-Fe-B, a dependência da coercividade com o tamanho de partícula (um ímã sinterizado é feito a partir de um pó), verificamos um máximo semelhante ao que aparece na figura 5 para um diâmetro médio em torno de $5\mu m$ ^[18]. Veremos na parte 2.2 que o valor experimental máximo de H_c é, no entanto, muito menor do que o previsto pelo modelo de rotações homogêneas (de duas a três vezes menor). Por outro lado, ao sinterizarmos um ímã, aumentamos o tamanho dos grãos (o diâmetro médio dos cristalitos passa para valores entre 10 e $20\mu m$ ^[19]), e a coercividade, contrariando as previsões feitas a partir da figura 5, aumenta. Isto mostra que a coercividade não

é apenas ditada pelas dimensões médias das partículas constituintes do ímã. Existem outros elementos, os defeitos, que vão alterar a coercividade de forma significativa. Essa constatação sugere que o máximo de coercividade observada para partículas em torno de $5\mu\text{m}$, talvez não corresponda à região de monodomínios. Outros fatores, como por exemplo, uma maior oxidação do material em função de um aumento da relação superfície/volume, vão determinar uma queda da coercividade antes de atingirmos o pico correspondente a D_S . Como veremos na parte experimental deste trabalho, uma observação por microscopia da estrutura de domínios, revela que efetivamente temos mais do que um domínio dentro de grãos com dimensões menores do que $5\mu\text{m}$. Durst *et al* deduziram para o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a partir de medidas de K_1 e K_2 que $D_S = 0,2\mu\text{m}$, o que está de acordo com as observações feitas acima.

1.4 - O Papel dos Defeitos

Em um magneto, a inversão da magnetização envolve a nucleação local de paredes de domínios em imperfeições ou na superfície do grão, e o seu subsequente movimento em detrimento de forças de aprisionamento^[20]. De acordo com J. Becker "estruturalmente, a nucleação é controlada por um grande número de defeitos relativamente grandes, enquanto que aprisionamento requer uma distribuição por todo o material de agentes de 'pinning', como precipitados cujas dimensões sejam pequenas".

Na seqüência, vamos mostrar qual é o efeito de defeitos como inclusões não magnéticas ou cavidades. Para diminuir a energia magnetostática, que tem uma contribuição consideravelmente maior que quaisquer outras formas de energia que possam intervir, cria-se toda uma estrutura de domínios cujo papel é fechar o fluxo magnético no interior do material. Essa estrutura seria um conjunto de domínios de fechamento. Esses domínios não precisam estar necessariamente associados à superfície do cristal, o mesmo fenômeno pode ocorrer em função de inclusões não ferromagnéticas. Na figura 6, temos uma configuração que deve abaixar notavelmente a energia própria de uma inclusão. As dimensões desses domínios de fechamento estão relacionadas com o tamanho das inclusões^[21]. As inclusões grandes provocariam o aparecimento de estruturas de domínios secundárias, enquanto que, nas vizinhanças de pequenas cavidades, a magnetização permaneceria uniforme^[13]. Quanto à influência desses domínios de fechamento, freqüentes observações de estrutura de domínios (figura 7^[21]) revelam que estes podem, potencialmente, ser sítios de nucleação de paredes, uma vez que vão facilitar o aparecimento de

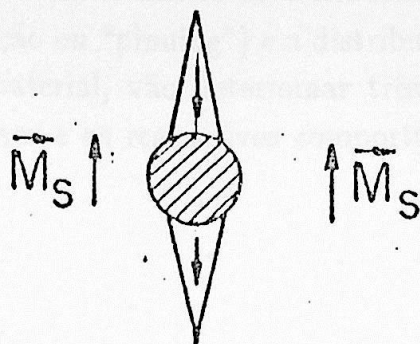


Figura 6. Domínios secundários em forma de cone

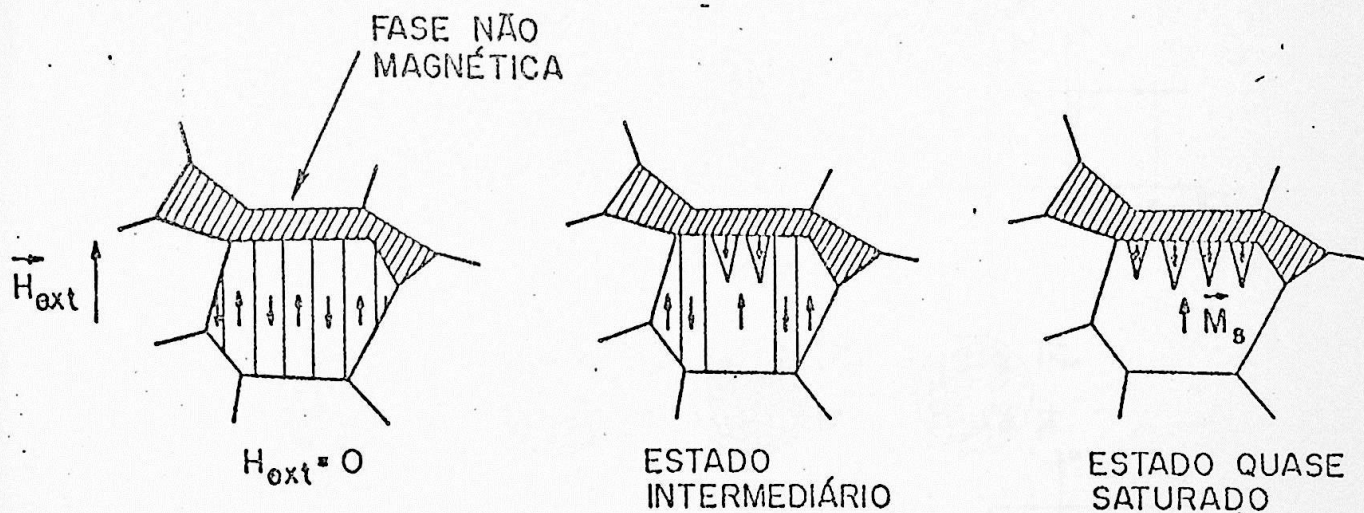


Figura 7. Estruturas de domínios para grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ adjacentes a uma fase não magnética, para vários valores de campo.

domínios reversos.

Por outro lado, de acordo com Kersten^[22], a energia de parede cai quando esta atravessa inclusões não magnéticas, cujas dimensões são grandes diante da espessura da parede de Bloch, porém pequenas demais para formar domínios secundários. Essas inclusões bloquearão as paredes, aumentando o valor da coercividade. Esses poderiam ser sítios de "pinning".

No caso específico de Nd-Fe-B, essas inclusões não magnéticas podem ser grãos de NdFe_4B_4 , óxidos, poros^[23], etc..

De acordo com Zilstra^[24], sítios de nucleação podem ainda ser associados a

deformações da rede ou cantos afilados dentro da microestrutura.

A natureza (nucleação ou "pinning") e a distribuição espacial dos defeitos dentro dos grãos de um dado material, vão determinar três mecanismos de coercividade diferentes^[25]. Esses mecanismos e os respectivos comportamentos magnéticos aparecem esquematizados na figura 8.

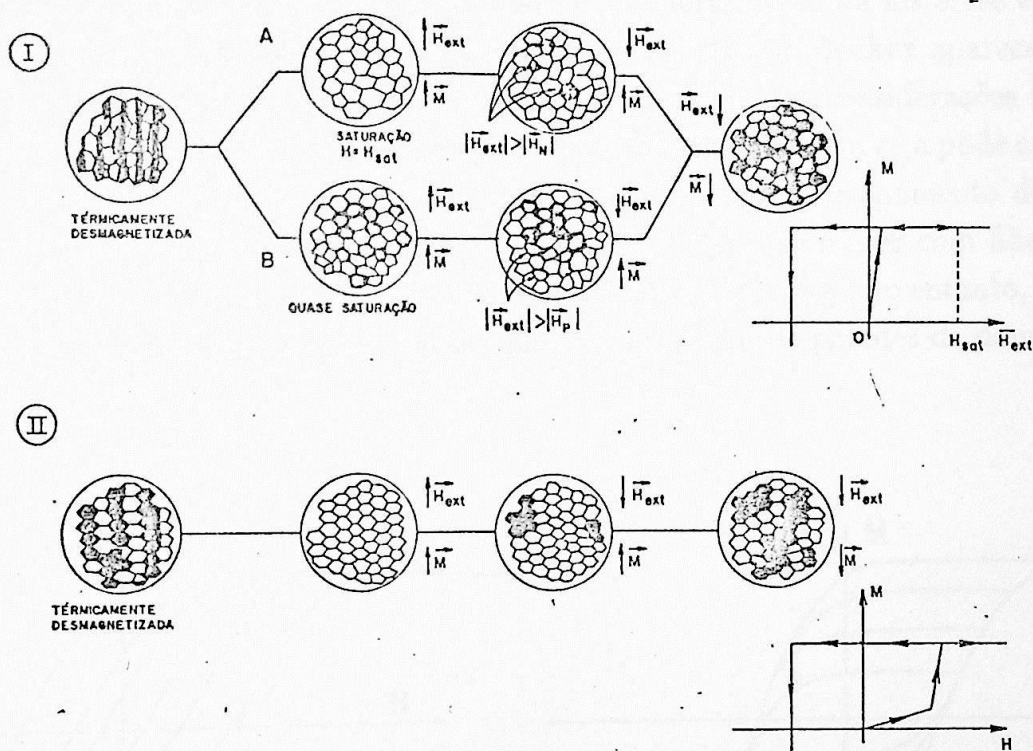


Figura 8. Representações esquemáticas de diferentes mecanismos possíveis para a coercividade, e curvas de magnetização associadas.

No caso I, as interações de "exchange" entre os grãos são muito fracas. Domínios magnéticos aparecem em cada grão de uma amostra termicamente desmagnetizada. Neste caso, a susceptibilidade inicial, que corresponde aos deslocamentos reversíveis de paredes, é muito grande (caso do Nd-Fe-B sinterizado). A saturação é obtida para valores baixos de campo. Por outro lado, para obtermos o máximo de coercividade, é necessário aplicarmos campos da ordem de H_c (campo coercivo). Neste caso temos duas possibilidades: ou as

paredes de domínio são aprisionadas na superfície do grão (caso I.b), ou temos nucleação de domínios (caso I.a). De acordo com **Givord et al** [25], na prática é impossível, a partir apenas de medidas de M contra H , distinguir entre esses dois casos. O caso II corresponde a sistemas onde existe uma forte interação de "exchange" entre as regiões separadas por sítios de "pinning". Esses defeitos podem ser tanto inhomogeneidades intergranulares como precipitados intragranulares. Neste caso, a susceptibilidade inicial será pequena e o campo de saturação terá que ser suficientemente forte para que as paredes se desprendam desses defeitos. Como exemplo podemos citar o $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Na década de 70, **Becker** apresentou uma discussão segundo a qual poderíamos distinguir entre nucleação e pinning analisando o comportamento da histerese em função do campo máximo aplicado[20]. Duas figuras apresentadas por **Becker** aparecem reproduzidas na figura 9. Ao analisarmos essas duas curvas à luz das considerações feitas por **Givord et al** e reproduzidas acima, veremos que efetivamente a curva a pode corresponder não só ao mecanismo de nucleação, mas também a um aprisionamento de paredes na superfície. Para valores baixos de H_M , as paredes podem se mover com liberdade no interior do grão. Para termos o máximo de coercividade precisamos, no entanto, vencer as "barreiras", próximas à superfície do grão, que vão aprisionar as paredes de domínio.

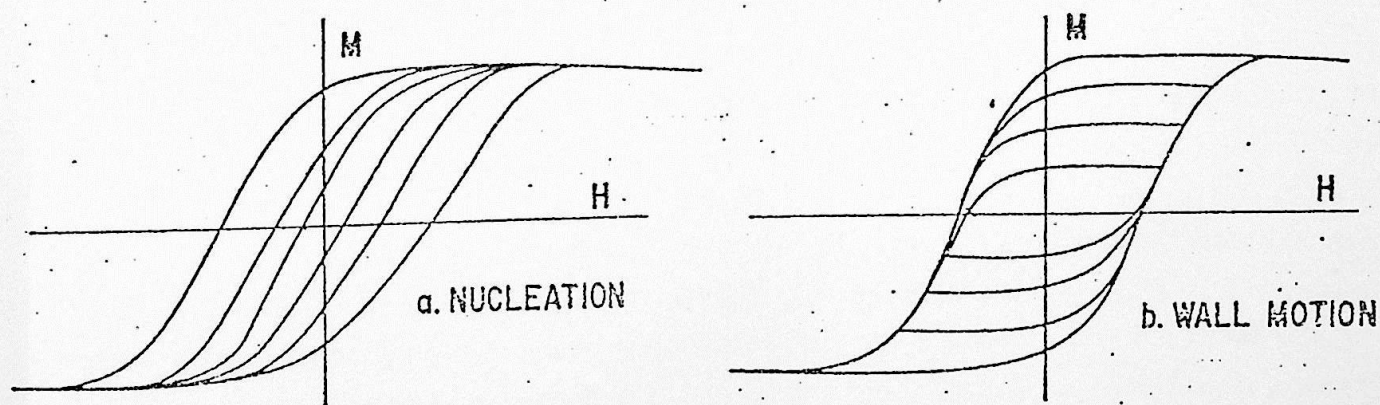


Figura 9. Histerese em função do campo máximo aplicado: $H_M^{[20]}$.

Imãs de Nd-Fe-B, em função do processo de fabricação (metalurgia do pó ou

resfriamento rápido) apresentam um comportamento diferente. Magnetos feitos a partir de resfriamento rápido apresentam o comportamento típico de materiais onde a coercividade é determinada pelo aprisionamento de paredes. O mecanismo predominante no processo de desmagnetização em ímãs sinterizados, continua até o momento em debate. De acordo com Durst^[26], o mecanismo seria predominantemente de nucleação a baixas temperaturas ($T \sim 370K$), e de "pinning" a altas temperaturas.

2 - Processo de Magnetização

2.1 - Curva de Magnetização e Estrutura de Domínios

Desde os trabalhos teóricos de P. Weiss em 1907, confirmados indiretamente em 1917 pelas experiências de Barkhausen, e diretamente pelas observações de domínios de Williams, Bozorth e Shockley^[1] em 1949, sabemos que uma substância ferromagnética se divide em domínios espontaneamente magnetizados. Quando a amostra está desmagnetizada, os diferentes domínios apresentam orientações opostas duas a duas, de forma que a magnetização macroscópica seja nula^[13]. Localmente, os domínios deverão se orientar ao longo das direções cristalográficas de fácil magnetização. Isto é verdade tanto para um monocristal, quanto para metais apresentando uma estrutura microcristalina. Ao aplicarmos um campo magnético, certos domínios aumentam de volume em detrimento dos outros, e uma magnetização macroscópica aparece. Esses movimentos de paredes de domínios são reversíveis para campos fracos. Ou seja, se o campo retornar ao valor anterior, as paredes voltarão à posição inicial. Aumentando-se em seguida ainda mais o campo, os deslocamentos de paredes serão de maior amplitude, deixando de ser reversíveis. Neste momento os domínios são menos numerosos e mais volumosos. Se o campo continuar a crescer, teremos uma variação na direção da magnetização espontânea dentro de cada domínio, que tende a se orientar na direção do campo aplicado (rotações homogêneas). Para campos maiores, desaparecem as paredes remanescentes. Finalmente atingiremos a saturação macroscópica da amostra. Devemos notar que a rotação homogênea da magnetização começa a ocorrer em campos fracos; só que neste caso os movimentos de paredes são geralmente predominantes.

Teoricamente, dentro de substâncias idealmente puras e bem cristalizadas, os movimentos de paredes não necessitam de qualquer gasto de energia. No entanto, em substâncias reais, onde temos tensões internas irregularmente distribuídas, cavidades e inclusões não magnéticas, o comportamento da magnetização deverá ser substancialmente mais complicado. Como vimos na parte anterior, os defeitos podem tanto facilitar (nucleação) quanto dificultar o processo de magnetização (aprisionamento de paredes).

2.2 - Mecanismo de Rotações Homogêneas

Nesta parte do trabalho, vamos estudar o mecanismo de rotações homogêneas na magnetização de um monodomínio com simetria uniaxial. A partir deste modelo, vamos calcular o valor de H_{ci} , que é o limite teórico para a coercividade intrínseca.

Esta parte possui também um certo atrativo histórico, pois esse foi o assunto de um trabalho de Stoner e Wolfarth de 1948^[2], que motivou os trabalhos subseqüentes na área de ímãs permanentes.

Num primeiro tempo, vamos analisar o comportamento de um monodomínio isolado em função do campo aplicado. Em seguida, veremos o comportamento de um conjunto de monodomínios com os eixos fáceis orientados ao longo de uma distribuição de orientações $P(\psi)$.

a) Um monodomínio

Minimizando (2), obtemos a magnetização em função de H, K_e, K_2 e M_S . Onde K_e tem o mesmo sentido que em (3).

Quando temos rotações coerentes, os dipolos estarão todos ao longo da mesma direção, de forma que $\vec{\nabla}\varphi = \vec{0}$, reduzindo (2) a:

$$\Phi_t = K_e \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi - M_S H \cos(\varphi - \psi) \quad (4)$$

Onde ψ é o ângulo que o campo H faz com o eixo fácil do sistema. Quando $\psi = 0$ a equação (4) pode ser resolvida analiticamente^[28]. Em função dos valores de K_e e K_2 teremos três resultados diferentes, que aparecem resumidos na figura 9.

* Para $K_e > 4K_2$ teremos que H_{ci} será dado pela seguinte expressão:

$$H_{ci} = \frac{2K_e}{M_S} \quad (5)$$

* Para $-2K_2 < K_e < 4K_2$ a coercividade intrínseca será dada por:

$$H_{ci} = \frac{-8K_e}{3\sqrt{3}M_S} \left(1 + \frac{K_e}{2K_2} \right)^{2/3} \quad (6)$$

O caso em que $\psi = \frac{\pi}{2}$ já foi tratado na parte 1.1.

Por outro lado, quando $\psi \in]0; \frac{\pi}{2}[$, o problema torna-se matematicamente difícil. Ele pode no entanto ser resolvido numericamente.

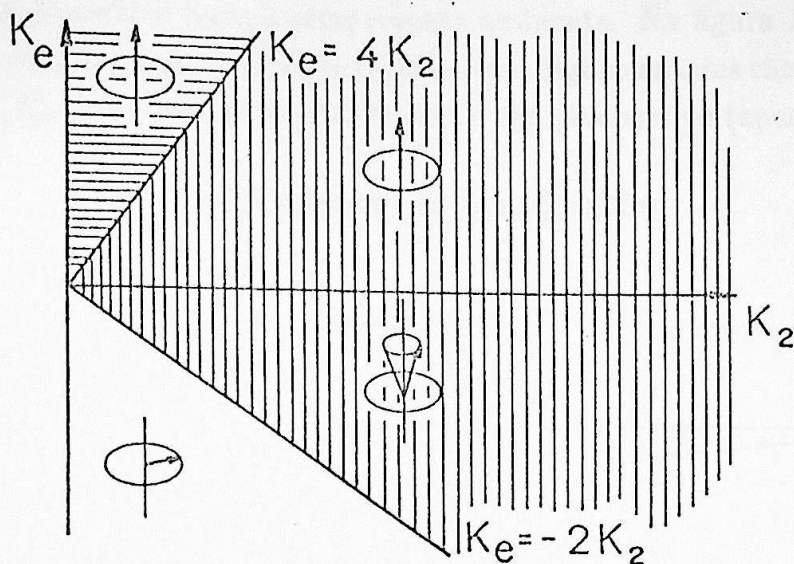


Figura 9. Regiões de validade das expressões de H_{ci} : hachuras horizontais correspondem a (5), as hachuras verticais a (6) e a região não hachurada não apresenta histerese.

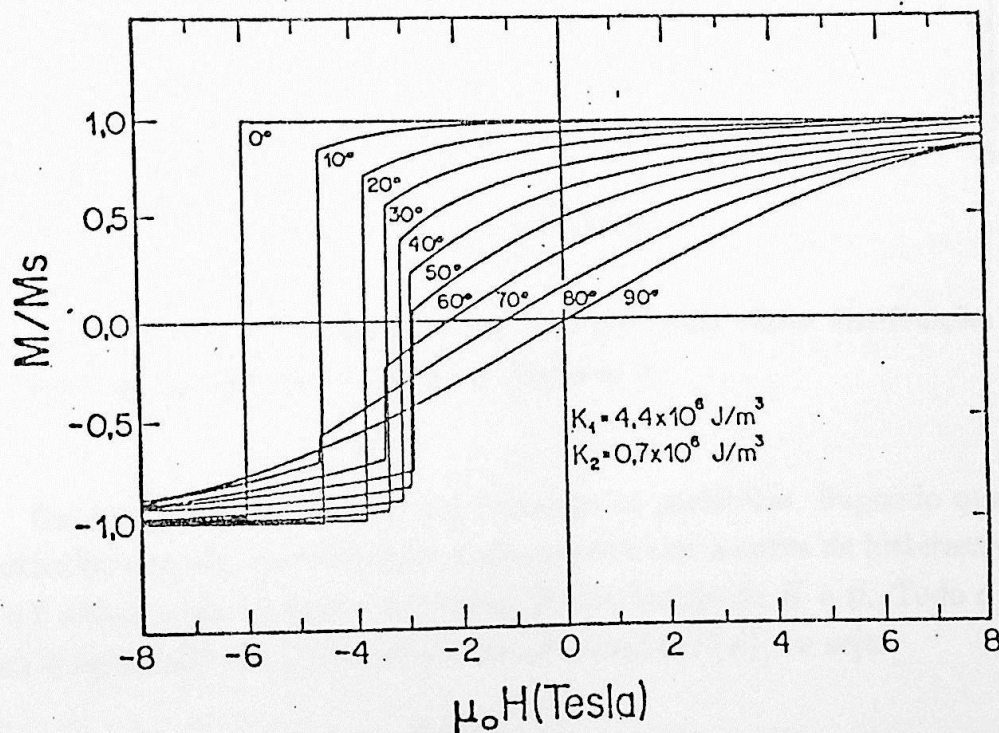


Figura 10. Curva de magnetização em função do campo interno. As constantes K_1 e K_2 , bem como M_S foram extraídos da literatura^[26]. Os números representam os valores de ψ .

Os valores de K_1 , K_2 e $M_S = 1.63T$ foram tomados da tese de K.Durst^[22].

Esses valores foram obtidos para a temperatura ambiente. Na figura 10, notamos que o campo no qual ocorre um salto na magnetização, que alguns autores chamam de campo de nucleação ^[26,27](H_N), nem sempre coincide com o campo coercivo (apenas para $\psi < 60^\circ$).

b) Um conjunto de monodomínios

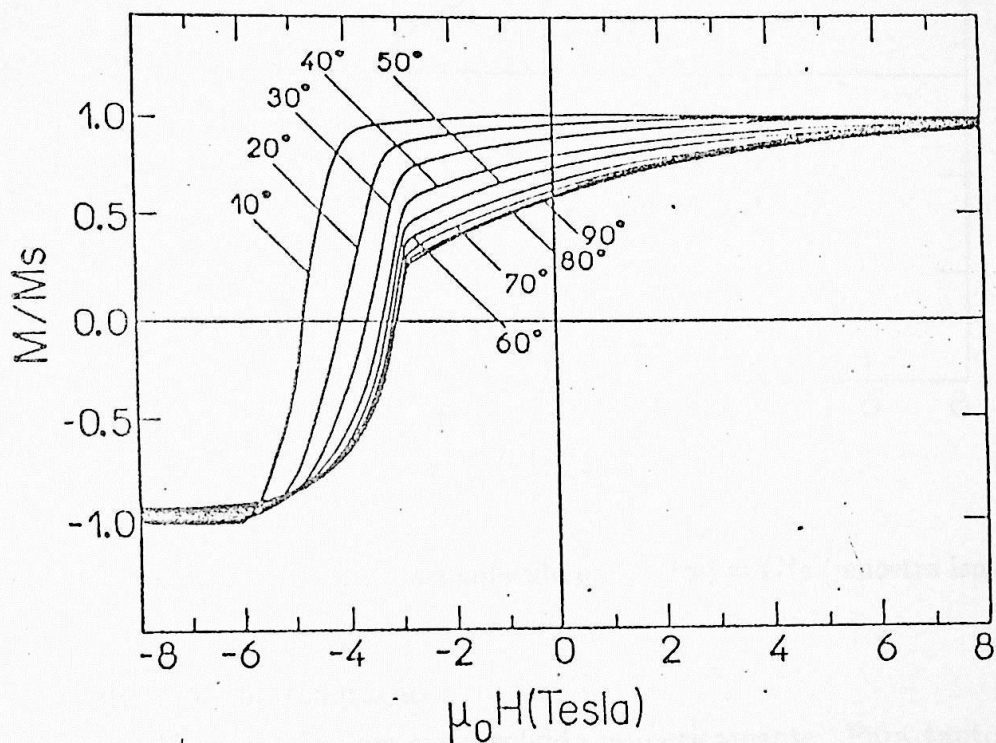


Figura 11. Curvas de M contra campo interno aplicado para várias distribuições $P(\psi)$. Os números representam os diferentes valores de σ .

Um imã é constituído por um conjunto de partículas. Supondo que cada uma dessas partículas seja um monodomínio, podemos calcular a curva de histerese do sistema. No item 'a)' vimos como podemos encontrar M em função de H e ψ . Tudo o que vamos fazer agora é introduzir uma distribuição de orientações $P(\psi)$, ou seja:

$$M(H) = 2 \int_0^{\pi/2} M(H; \psi) P(\psi) \sin \psi d\psi \quad (7)$$

Como veremos na parte experimental deste trabalho, $P(\psi)$ pode ser aproximada por uma função Gaussiana:

$$P(\psi) = N e^{-(\psi^2/2\sigma^2)} \quad (8)$$

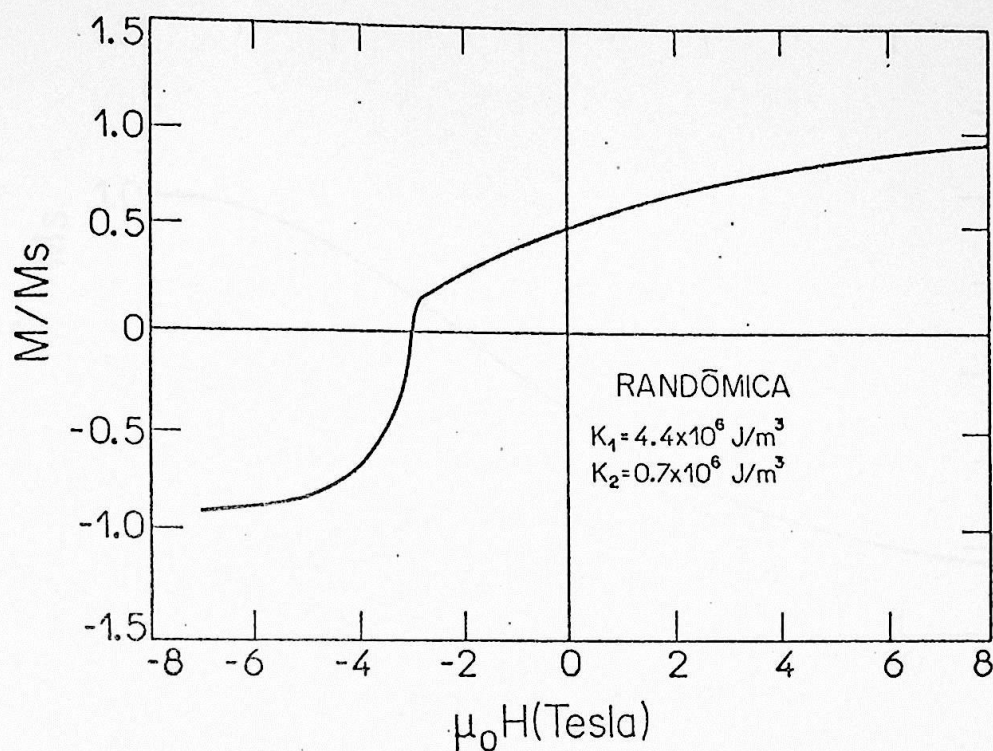


Figura 12. Curvas de M contra campo aplicado para $P(\psi) = Cte$ (amostra isotrópica).

Onde N é a constante de normalização.

A integral acima teve que ser resolvida numericamente. Para tanto usamos o método de Simpson^[27]. Para pontos do primeiro quadrante ($H > 0$) tivemos uma convergência bastante rápida, enquanto que para pontos dos 2º e 3º quadrantes a convergência foi mais lenta. Na figura 11 temos curvas de M contra H para larguras de Gaussiana σ variando de 10° a 90° . Para larguras de Gaussiana maiores do que 30° notamos que as curvas de M contra H apresentam um "bico" para campos em torno de $3T$. Estudando a figura 10 com mais cuidado, vemos que, para ψ entre 30° e 60° , os diferentes valores de H_N se concentram em torno de $H = -3T$. Se a largura da distribuição $P(\psi)$ for pequena (menor do que 30°), teremos que os campos H_N de quase todos os grãos estarão espalhados entre $-6T$ e $-3T$. A contribuição dos grãos com ψ entre 30° e 70° será pequena. Por outro lado, se a largura for larga, a contribuição desses grãos será grande, o que provocará uma variação importante na magnetização do sistema para H próximo de $3T$. O mesmo efeito deverá ocorrer no caso de uma distribuição randômica (figura 12). O "bico" que aparece nas figura 11 e 12 não tem sentido físico, pois ele nunca foi observado em ímãs permanentes. Esse comportamento é decorrência dos valores encontrados para os campos H_N . Esses campos são deduzidos de $\partial \Phi_t / \partial \phi$ onde Φ_K foi truncada no segundo termo. Se

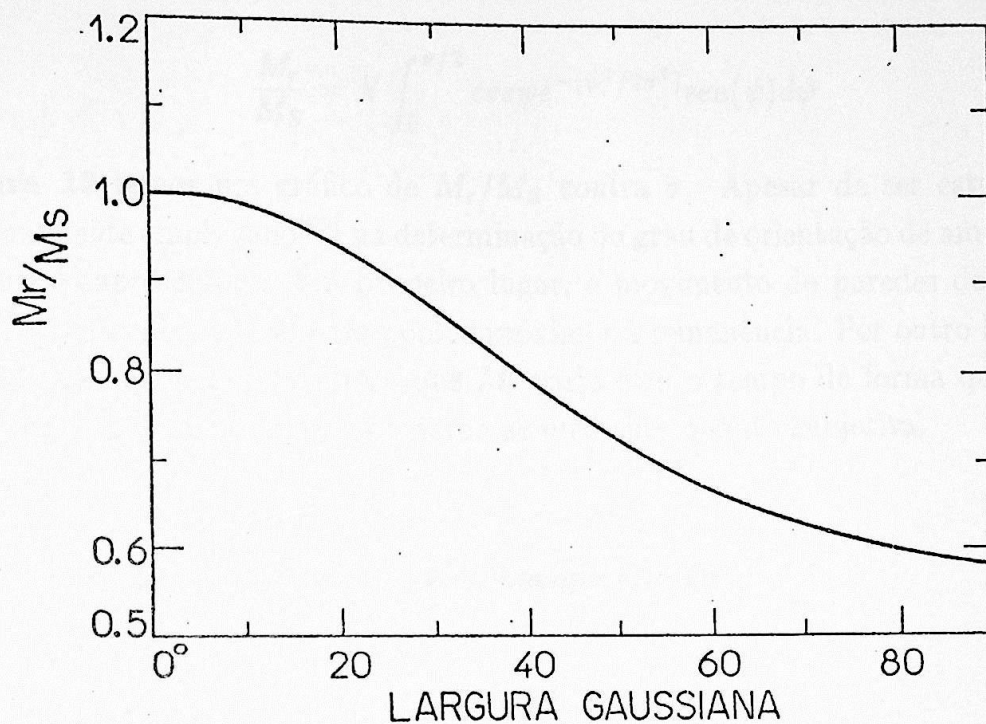


Figura 13. M_r/M_s contra σ supondo uma distribuição Gaussiana de orientações.

χ_K tivesse sido truncada no 3º ou 4º termo, com certeza o comportamento de H_N seria diferente. Podemos então dizer que o "bico" está intimamente relacionado com o fato de Φ_t ter sido truncada no segundo termo.

Os valores experimentais típicos para $\mu_0 H_{ci}$ giram em torno de 1,5T para um magneto orientado ($\sigma \simeq 20^\circ$). Isto significa que o limite teórico de H_{ci} é de duas a três vezes maior do que o valor experimental.

c) Determinação do grau de orientação

Antes de encerrarmos esta parte, devemos falar a respeito de um método que é muito empregado na determinação do grau de orientação de amostras ferromagnéticas com simetria uniaxial^[29]: M_r/M_s .

Na remanência ($H = 0$) a derivada da energia interna (4) fica:

$$\frac{d\Phi_t}{d\varphi} = \text{sen}(2\varphi) \times (K_e + 2K_2 \text{sen}^2\varphi) \quad (9)$$

A solução de $\Phi'_t = 0$, sendo dada por $\varphi = 0$, de modo que a remanência será

dada por $M_r = M_S \cos(\psi)$:

$$\frac{M_r}{M_S} = N \int_0^{\pi/2} \cos\psi e^{-(\psi^2/2\sigma^2)} \sin(\psi) d\psi \quad (10)$$

Na figura 13 temos um gráfico de M_r/M_S contra σ . Apesar de ser este um método tradicionalmente empregado^[20] na determinação do grau de orientação de amostras, alguns problemas se apresentam. Em primeiro lugar, o movimento de paredes deverá ter uma contribuição não desprezível para pontos próximos à remanência. Por outro lado, medidas de viscosidade magnética mostram que M_r varia com o tempo de forma que, na melhor das hipóteses, a medida de M_r/M_S torna-se um tanto quanto subjetiva.

2.3 - Movimento de Paredes e Energia Interna

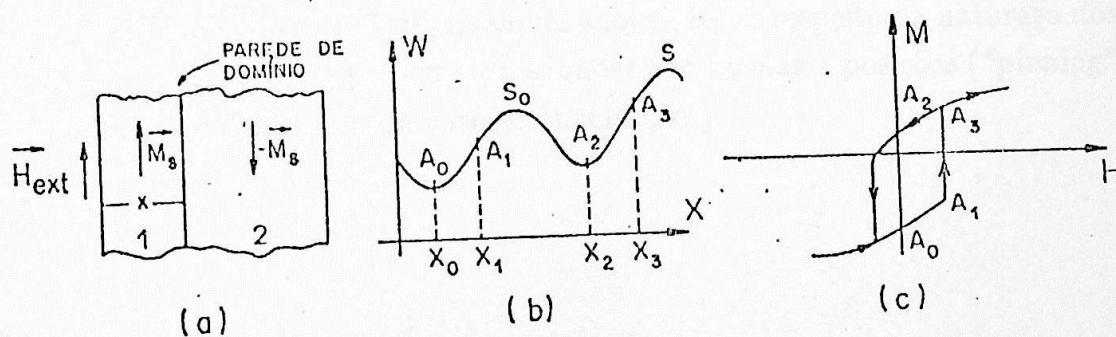


Figura 14. a) sistema associado à energia interna W que aparece em b). c) ciclo de histerese associado.

A fim de introduzirmos o capítulo de viscosidade magnética, vamos discutir aqui como é possível relacionar o movimento de paredes com os máximos e mínimos da energia interna.

A histerese é devida aos deslocamentos irreversíveis das paredes de domínios^[30]. Para termos uma idéia mais clara dos fenômenos, vamos considerar as figuras 14.a e 14.b, que representam dois domínios adjacentes, imantados em sentido inverso e separados por

uma parede de 180° . A energia vai depender da posição da parede (figura 14.b). Na ausência de campo, a parede ocupa uma posição A_0 correspondente a um mínimo de energia. Quando aplicamos um campo H fraco, paralelo a M_S , a parede vai se deslocar até A_1 , onde a força de restituição $f_X = -\frac{dW}{dx}$ equilibrará a força f_X' , devida à pressão magnética normal $2H.M_S$. Enquanto a força f_X' não atingir o valor de maior inclinação correspondente a A_1 , antes do máximo S_0 , o deslocamento é reversível. Quando f_X' ultrapassa esse valor, a posição de equilíbrio corresponde ao mínimo A_2 que está mais próximo de A_3 . A parede não retorna portanto ao ponto A_0 . Uma vez que os pontos S_0 e S são barreiras que impedem o movimento da parede de domínio, estes poderiam ser relacionados com os sítios de aprisionamento.

A idéia de assumir-se uma energia interna independente do campo aplicado, e de introduzir-se a influência do campo aplicado através de uma "pressão magnética", visou apenas facilitar a visualização da correspondência entre o processo de aprisionamento de paredes de domínio e um sistema de mínimos e máximos. De agora em diante, não falaremos mais de energias internas e pressões magnéticas, mas de níveis de energia dependentes do campo H , separados por barreiras. É natural pensarmos que sistemas reais possam ser descritos em termos de um grande número de níveis de energia separados por barreiras. Um sistema desses pode, no entanto, ser reduzido a uma distribuição de sistemas de dois níveis, separados por uma barreira. É interessante notar, que para essas distribuições de sistemas de dois níveis não é necessário fazer qualquer suposição, a respeito da natureza dos níveis de energia e barreiras. Estes podem corresponder não apenas a posições ("pinning"), mas também a criação e destruição de paredes (nucleação).

3 - Viscosidade Magnética

3.1 - Introdução

Quando variamos bruscamente o campo magnético, a variação resultante da magnetização apresenta em geral um certo atraso. Se aplicamos bruscamente um campo magnético a um ferromagneto desmagnetizado, a magnetização da amostra mudará rapidamente de início, evoluirá lentamente na seqüência, até atingir assintoticamente um determinado valor (figura 15). Este fenômeno é conhecido como viscosidade magnética (em inglês: *aftereffect*, em alemão: *magnetische Nachwirkung*, em francês: *traînage magnétique*).

Se a substância estudada for metálica, a variação do campo H vai induzir correntes de Foucault que vão se opor a essa variação. Nas medidas de viscosidade magnética, verificam-se variações na magnetização para intervalos de tempo de algumas horas. Isto corresponde a tempos muito maiores do que os tempos de relaxação para as correntes de Foucault, mostrando que esse fenômeno está diretamente ligado às propriedades do material estudado. Vamos portanto excluir de agora em diante as correntes de Foucault.

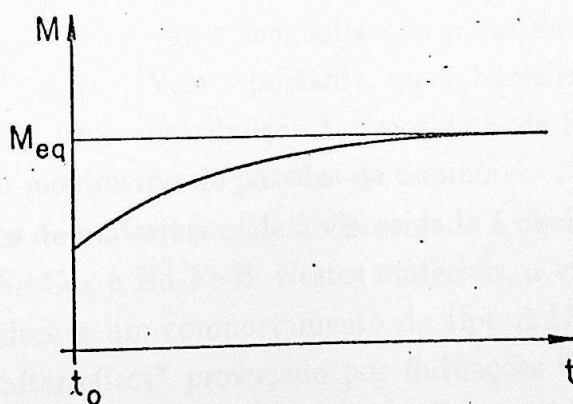


Figura 15. Variação da magnetização em função do tempo.

Pode haver dois mecanismos para a viscosidade magnética: difusão e flutuações térmicas. O exemplo clássico de viscosidade de difusão ocorre quando átomos intersticiais,

como o carbono ou nitrogênio, se difundem através de uma matriz de ferro, de forma a ancorar as paredes de domínio. Chikazumi^[1] apresentou um cálculo para a viscosidade de difusão no caso específico do aço-carbono. É interessante notar, que o cálculo foi apresentado em termos de um sistema de dois níveis, onde cada nível, corresponde a um dado sítio intersticial. Neste caso, a altura da barreira entre os dois níveis é constante com o campo magnético, enquanto que a separação entre os dois níveis de energia, depende apenas da orientação da magnetização do domínio, independendo do campo aplicado H . Há apenas um tempo de relaxação associado com a ativação do carbono, e portanto, a magnetização apresenta uma dependência exponencial com o tempo.

A viscosidade de flutuações térmicas é um fenômeno causado pela flutuação térmica da magnetização dos domínios. Um primeiro modelo, consiste em tomarmos um monodomínio alongado que está inicialmente magnetizado na direção positiva, e sobre o qual aplicamos um campo magnético numa direção negativa. Vamos aqui também ter um sistema de dois níveis. Se considerarmos apenas a primeira constante de anisotropia K_e (equação (4)), enquanto a intensidade do campo for menor do que o campo crítico H_c , a magnetização permanecerá ao longo do eixo fácil, na direção positiva ($\varphi = 0$). A energia do sistema será dada por:

$$\Phi_+ = -v(M_S H)$$

onde v é o volume da partícula. Se a magnetização gira de 180° , a energia será:

$$\Phi_- = v(M_S H)$$

A altura efetiva da barreira, para que a magnetização passe de $\varphi = 0^\circ$ para $\varphi = 180^\circ$ será dada por $E = vM_S^2 H^2 / 4K_e$ ^[1]. Vemos portanto, que a barreira depende fortemente do campo magnético aplicado. Uma contribuição à viscosidade de flutuações térmicas pode também ser obtida para o movimento de paredes de domínio.

Como exemplos de materiais onde a viscosidade é devida a flutuações térmicas podemos citar o Alnico, SmCo_5 e Nd-Fe-B . Nestes materiais, a variação da magnetização ΔM com o tempo t obedece a um comportamento do tipo $\Delta M = Cte - S \ln(t)$, o que é característico de um "after-effect" provocado por flutuações^[30], onde tenhamos uma distribuição bastante larga de tempos de relaxação. Este problema será discutido com mais detalhes a partir da próxima secção.

Inicialmente, existiam duas razões específicas para estudarmos o problema de viscosidade magnética. Em primeiro lugar, as medidas de viscosidade magnética são importantes para podermos prever o "envelhecimento" magnético do material estudado em função das condições ambientais (temperatura T e campo H), o que é fundamental para

as aplicações tecnológicas que esse material possa vir a ter. Por outro lado, é possível relacionar as medidas de viscosidade com modelos microscópicos para a histerese^[32-34].

3.2 - Sistema de Dois Níveis (SDN)

Viscosidade magnética é um fenômeno bem conhecido desde Ewing^[30] (1881).

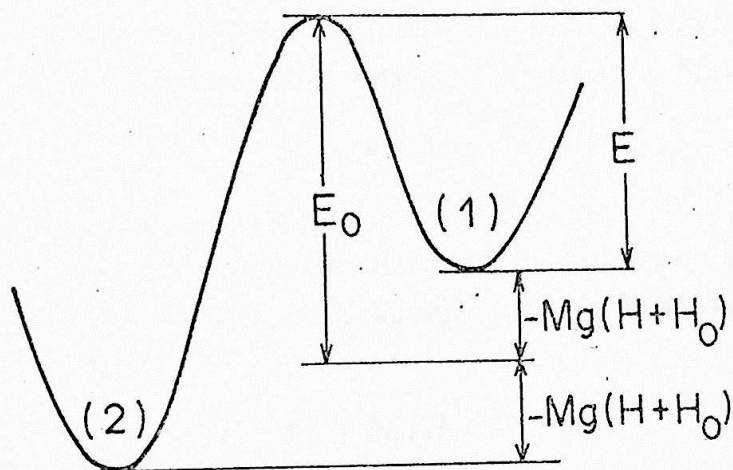


Figura 16. Representação de um sistema de dois níveis

Um modelo surgiu em 1949, com os trabalhos de Street e Wooley^[35] de um lado, e L.Néel^[36] do outro. Apesar das diferenças na linguagem, tanto Street e Wooley quanto Néel usaram o modelo de sistemas de dois níveis (SDN). As transições ocorrem por ativação térmica. Nos últimos anos, vários autores têm usado esse mesmo modelo para discutir relaxações magnéticas em diversos sistemas diferentes, que podem ir de rochas (lunares ou terrestres)^[37] a vidros de spin^[37-39]. Vários materiais como Ferrites, SmCo_5 e Nd-Fe-B ^[39] foram estudados seguindo esse mesmo modelo.

Na figura 16 temos uma representação de um sistema de dois níveis. H é o campo externo aplicado à amostra, e H_0 é um "campo interno efetivo"^[40]. O campo magnético é fortemente distorcido no interior de um material não homogêneo. Segundo Durst et al^[21], nas proximidades de uma inclusão não magnética de raio em torno de

10 μ m podemos ter, para distâncias entre 0 e 3 μ m, variações no campo local que podem ir de 0,5T a 1T.

E_0 é a altura da barreira, que não depende do campo aplicado. A amplitude dessa grandeza depende essencialmente de fatores estruturais como defeitos, anisotropia magnetocristalina etc.. Quando falamos de "barreiras" que fazem com que o material tenha uma "memória" do seu estado magnético anterior, não estamos especificando se essas barreiras estão impedindo o movimento de paredes, ou alterando a própria configuração dos domínios através de nucleação.

$+M_g$ é o momento magnético do sistema quando este está em (1) e $-M_g$ o momento em (2). A natureza dessa grandeza ainda não está bem estabelecida. Numa primeira aproximação, pensando em movimento de paredes de domínio, poderíamos pensar que $M_g - (-M_g) = 2M_g$ seria a variação da magnetização em função do volume v de material varrido pela parede quando esta ultrapassa uma barreira. A grandeza v é chamada de volume de ativação e está naturalmente relacionada com M_g e M_S por:

$$M_g = v \times M_S$$

A figura 16 foi feita para o caso em que $H + H_0 < 0$, o que corresponderia a tomarmos pontos no segundo quadrante da curva de histerese. Da figura 16 vemos também, que a altura efetiva da barreira E , ou seja a energia de ativação para termos um salto de (1) para (2), é dada por:

$$E = E_0 + M_g(H + H_0) \tag{11}$$

Alguns autores^[32,33,35] não falam de M_g mas de $\partial E/\partial H$. Neste caso, em primeira aproximação, tomamos $E(H) = E(H = 0) + (\partial E/\partial H) \times H$. Vemos portanto que $M_g = (\partial E/\partial H)$. Efetivamente veremos, na parte experimental do trabalho, que M_g independe de H.

3.3 - SDN e a Magnetização

Num sistema físico não teremos apenas uma barreira, mas uma distribuição $P(E_0)$. A magnetização pode então ser escrita como:

$$M(H, t, T) = \int_0^\infty dE_0 P(E_0) \{M_1(H, T) P_1 + M_2(E_0, H, T) P_2\} \tag{12}$$

onde P_1 e P_2 são respectivamente, as probabilidades em função do tempo, de termos um objeto em (1) e em (2). Dentro de M_1 e M_2 temos as contribuições dos objetos que ainda não relaxaram e dos que relaxaram, para o sistema como um todo. Esse sistema seria uma soma de ciclos de Preisach^[1,13,30] análogos ao da figura 17.

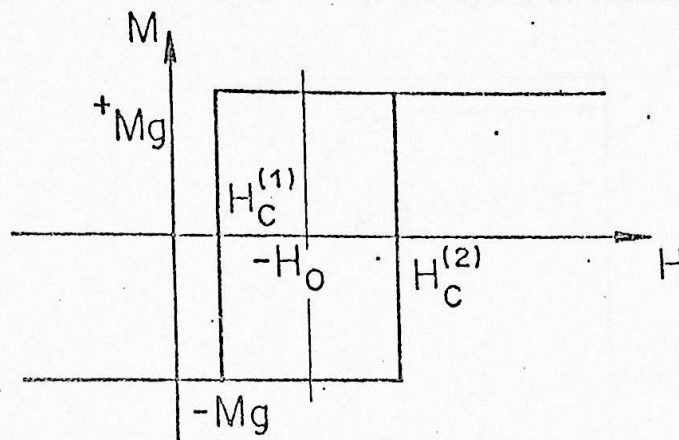


Figura 17. Ciclo de histerese associado à barreira da figura 16.

É interessante notar que $\pm M_g$ é a contribuição de um determinado objeto.

Como vimos na parte 3.1, a variação da magnetização provocada por flutuações térmicas é dada por $\Delta M = Cte - S \ln t$. Vamos mostrar na seqüência, como é possível chegar a esta relação a partir do modelo de SDN. O resultado para S será apresentado em termos de uma grandeza S_V introduzida por Néel no início da década de 50^[30], que obedece à seguinte relação: $S = S_V \times X_{irr}$.

Examinando (12) vemos que a dependência temporal de M está inserida dentro de P_1 e P_2 . Para tornar explícita a dependência temporal de M , devemos encontrar expressões para M_1 e M_2 .

Supondo que os objetos do sistema obedeçam à estatística de Boltzmann, e que todos os objetos que tenham energia superior à da barreira, sofram uma transição para o nível de menor energia, podemos escrever (13):

$$P_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{\tau_0} e^{-E/kT} \quad (13)$$

Na expressão (13), $P_{1 \rightarrow 2}$ é a probabilidade por unidade de tempo de termos uma transição de (1) para (2) (vide figura 16). τ_0 seria o "tempo médio de decaimento", que é uma

constante da ordem de 10^{-12} s. Supondo que temos processos de primeira ordem, P_1 pode ser obtido a partir da equação diferencial:

$$\frac{dP_1}{dt} = -P_1 P_{1 \rightarrow 2} \quad (14)$$

cuja solução é dada por $P_1 = \exp(-\frac{t}{\tau_0} e^{-E/kT})$. Na figura 18 temos um gráfico de P_1 em função de E .

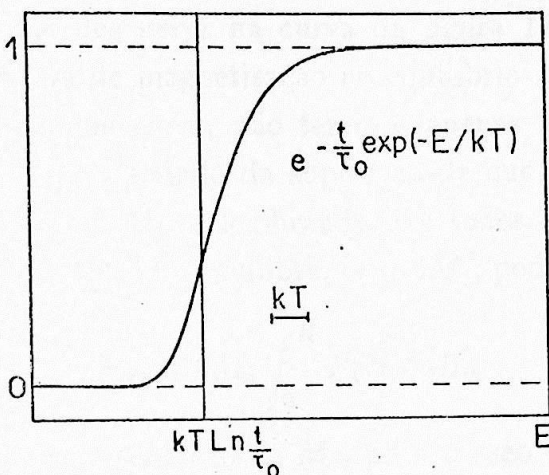


Figura 18. P_1 em função de E .

P_1 é praticamente igual a uma função degrau^[34,37-39], de forma que definindo $E_C = kT \ln(t/\tau_0)$, podemos escrever:

$$P_1 = \begin{cases} 0, & \text{se } E < E_C \text{ (o sistema relaxou de 1 para 2);} \\ 1, & \text{se } E > E_C \text{ (o sistema permaneceu em 1).} \end{cases}$$

Em outras palavras, se $E < E_C$, a magnetização será $-M_g$, enquanto que se $E > E_C$, o momento permanecerá em $+M_g$. Devemos notar que $P_2 = 1 - P_1$.

Se de momento, não levarmos em conta que o sistema pode passar de (1) para (2) por ativação térmica, podemos deduzir os campos coercivos associados à barreira ($E = 0$): $H_C^{(1)}$ e $H_C^{(2)}$. Na figura 18 temos uma representação de um ciclo elementar associado à barreira da figura 16:

$$H_C^{(1)} = -H_0 - \frac{E_0}{M_g} \quad (15.a)$$

$$H_C^{(2)} = -H_0 + \frac{E_0}{M_g} \quad (15.b)$$

Considerando agora que o nosso sistema pode passar de (1) para (2) por ativação térmica ($E = E_C$):

$$H_C^{(1)} = -H_0 - \frac{E_0 - E_C}{M_g} \quad (16.a)$$

$$H_C^{(2)} = -H_0 + \frac{E_0 - E_C}{M_g} \quad (16.b)$$

É interessante notar que como E_C é função crescente do tempo, a largura da curva de histerese vai diminuindo até degenerar na curva da figura 19.a. Alguns autores^[38,39] associam a essa curva a curva de magnetização no equilíbrio M_{eq} ou $M_{t \rightarrow \infty}$. Para uma amostra macroscópica não homogênea, não teremos apenas um campo interno efetivo mas uma distribuição $P(H_0)$. Partindo da suposição de que para $H = 0$, temos igual probabilidade de ter $+M_g$ ou $-M_g$, e lembrando que todos os sistemas com $H_0 < H$ contribuirão para o momento total no equilíbrio com $2M_g$, podemos escrever (17):

$$M_{cq} = 2M_g \int_0^H P(H_0) dH_0 \quad (17)$$

Na figura 19.b temos uma representação de M_{cq} para o caso em que tivermos uma distribuição $P(H_0)$.

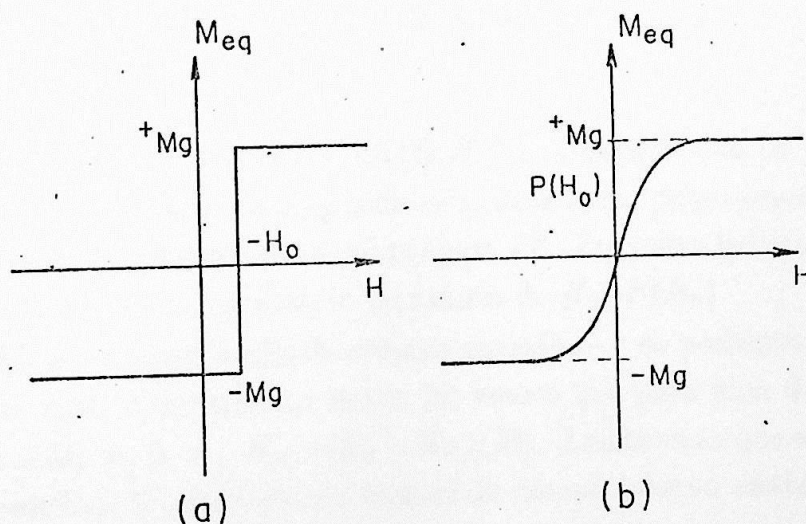


Figura 19. M_{cq} contra H ; a) para um valor de H_0 ; b) para uma distribuição $P(H_0)$.

Como P_1 pode ser considerado como uma função degrau, podemos reescrever (12) como na equação (18):

$$M(H, T, t) = \underbrace{\int_0^{E_c} M_2(H, T) P(E_0) dE_0}_{(A)} + \underbrace{\int_{E_c}^{\infty} M_1(E_0, H, T) P(E_0) dE_0}_{(B)} \quad (18)$$

(A) seria a contribuição dos "objetos" que relaxaram enquanto que (B) seria a contribuição dos objetos que não relaxaram.

Como nas integrais acima E_C aparece nos limites de integração, podemos dizer que M é função de H e E_C ^[38,39], logo:

$$M = f(H, E_C) = f(H, kT \ln(t/\tau_0)) \quad (19)$$

Em medidas de viscosidade magnética observa-se que M é função de $\ln(t)$ ^[34-39]. Podemos entender este fenômeno expandindo $M(H, T, t)$ em uma série de potências de E_C .

$$M(H, T, t) = M_0 + \left(\frac{\partial M}{\partial E_C} \right)_{t=t} E_C + \dots \quad (20)$$

onde t_i é o instante inicial da medida. Podemos então reescrever (20) da seguinte forma:

$$M(H, T, t) = Cte - S \ln(t) \quad (21)$$

onde

$$S(H, T) = -kT f'(H, kT \ln(t_i/\tau_0))$$

Para calcularmos $M_2(H, T)$ e $M_1(E, H, T)$, supomos que os processos irreversíveis podem ser representados decompondo-se a matéria em pequenos elementos, cada um deles tendo um ciclo de histerese retangular (figura 17). Por outro lado teremos também que considerar que temos uma distribuição de valores de H_0 : $P(H_0)$.

Como M_2 é a magnetização do sistema quando $t \rightarrow \infty$ podemos escrever $M_2 = M_{eq}$ ^[38,39]. Por outro lado, observando a figura 16, vemos que para uma dada barreira, a magnetização será $+M_g$ se $H > -H_0 - (E_0 - E_C)/M_g$. Lembrando que a contagem dos termos que vão contribuir foi definida em termos do campo interno efetivo H_0 podemos escrever^[34]:

$$M_1(E_0, H, T) = 2M_g \int_0^{H+(E_0-E_C)/M_g} P(H_0) dH_0 \quad (22)$$

É difícil relacionarmos diretamente (18) com a experiência. Isto porque de um lado, os intervalos de tempo acessíveis em laboratório não nos permitem observar um comportamento diferente do descrito em (21). Por outro lado, se conseguíssemos medir M em função de t , T e H , teríamos que ajustar as duas distribuições $P(H_0)$ e $P(E_0)$, o que seria uma tarefa extremamente árdua.

Podemos no entanto facilmente estabelecer relações entre as derivadas S e χ_{irr} . A constante de viscosidade S pode ser calculada a partir da relação [41]:

$$S = -\frac{\partial M}{\partial \ln(t)} \quad (23)$$

Por outro lado $\chi_{irr} = (\partial M_{irr} / \partial H)$. Calculando S e χ_{irr} de (18) obteremos a seguinte relação, para o caso de estarmos no segundo quadrante da curva de histerese [34,39]:

$$S = \frac{kT}{M_0} \chi_{irr} \quad (24)$$

Na parte experimental deste trabalho examinaremos os dados experimentais em termos da relação 24.

Na década de 50, Néel [31] introduziu a grandeza S_V :

$$S_V = \frac{kT}{M_0} \quad (25)$$

Essa grandeza tem dimensão de campo magnético H . Por essa razão ela é freqüentemente chamada de "campo de flutuação" [31]. Na parte 4.4 deste trabalho veremos que S_V é uma grandeza que independe da geometria da amostra, o que é muito comodo do ponto de vista experimental. Como essa grandeza aparece em inúmeros trabalhos de viscosidade magnética [34,42], não falaremos de agora em diante de kT/M_0 mas simplesmente de S_V . No Nd-Fe-B S_V não varia com H . Na figura 20 reproduzimos um gráfico [46] de S_V em função da temperatura T , para ímãs fabricados por processos diferentes.

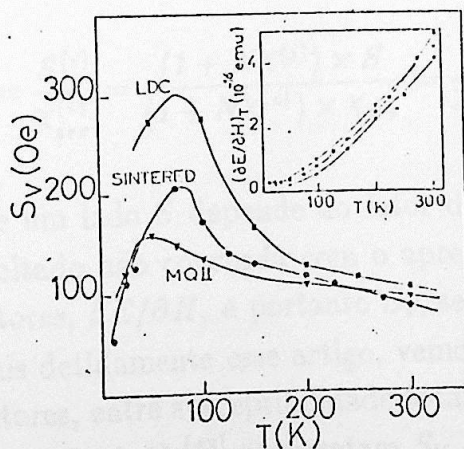


Figura 20. Gráfico de S_V contra T de acordo com Givord et al [34].

3.4 - Viscosidade e Fator Desmagnetizante

Como a curva de magnetização em função do campo aplicado depende da geometria da amostra, numa primeira aproximação é natural supor que S também dependa^[41] do fator desmagnetizante. Apresentamos aqui uma discussão deste problema.

Sendo $H^{(i)}$ o campo interno de uma amostra supostamente homogênea, H o campo aplicado e N o fator desmagnetizante, podemos escrever^[1,13,30]:

$$H^{(i)} = H - N \times M \quad (26)$$

Diferenciando (26) e lembrando que:

$$\frac{\partial}{\partial H^{(i)}} = \frac{dH}{dH^{(i)}} \frac{\partial}{\partial H}$$

podemos escrever que $\chi_{irr}^{(i)} = (1 + NX^{(i)})\chi_{irr}$.

Por outro lado, a constante de viscosidade medida experimentalmente S , não é a constante de viscosidade $S^{(i)}$ correspondente a $H^{(i)} = Cte$.

$$S = -\frac{dM}{d \ln(t)} = -\left(\frac{\partial M}{\partial \ln(t)}\right)_{H^{(i)}} - \left(\frac{\partial M}{\partial H^{(i)}}\right)_{\ln t} \frac{dH^{(i)}}{d \ln(t)}$$

de onde vem que $S^{(i)} = (1 + NX^{(i)}) \times S$. Como S_V é S/χ_{irr} temos:

$$S_V^{(i)} = \frac{S^{(i)}}{\chi_{irr}^{(i)}} = \frac{(1 + NX^{(i)}) \times S}{(1 + NX^{(i)}) \times \chi_{irr}} = \frac{S}{\chi_{irr}} = S_V$$

Vemos portanto que, se de um lado S depende do fator desmagnetizante, S_V independe dessa grandeza. Este resultado não concorda com o apresentado por Mylvaganam et al^[41]. Segundo estes autores, $\partial E/\partial H$, e portanto S_V , seriam funções do fator desmagnetizante. Analizando mais detidamente esse artigo, vemos que parece existir uma certa confusão por parte dos autores, entre susceptibilidade total e susceptibilidade irreversível. Num trabalho recente, Givord et al^[43] apresentam S_V como sendo uma grandeza que independe da geometria da amostra, o que está de acordo com o nosso ponto de vista.

3.5 - Dependência de S_V com a Direção do Campo Aplicado

Num trabalho que causou grande impacto no "5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys" (setembro de 1987), Givord *et al* [42] propuseram um modelo para a dependência da energia efetiva da barreira (vide 11) com o ângulo que o eixo fácil do grão faz com o campo aplicado (ψ). A partir desse modelo, Givord *et al* conseguiram explicar com sucesso a dependência de H_C com o ângulo entre a direção do campo aplicado e a direção do eixo fácil, sem assumir que paredes de domínio nucleiem em regiões de menor anisotropia magnetocristalina, o que contrasta com o que se acreditava anteriormente[23].

Esse modelo consiste em assumir-se que toda a dependência linear de E com o campo magnético vem de um termo de energia magnetostática: $E = -\vec{M}_g \cdot \vec{H}$. Neste caso pode-se escrever: $\partial E / \partial H = vM_S \cos \psi$, onde ψ é o ângulo entre o campo aplicado e a direção da magnetização. Isto corresponde a substituímos M_g , nas passagens da parte 3.2, por $vM_S \cos \psi$. Quanto ao campo coercivo, retomando (16.a) e (16.b), e fazendo a devida substituição de M_g , teremos:

$$H_C + H_0 = \pm \frac{E_0 - E_C}{vM_S \cos \psi} \quad (28)$$

Dada a simetria das nossas amostras (uniaxial) $P(H_0)$ é uma distribuição simétrica, com $P(H_0) = P(-H_0)$. Isto corresponde a dizer, que no caso dos nossos materiais, a dependência da coercividade com o ângulo ψ será dada por:

$$h_c^\psi = \frac{h_c^0}{\cos(\psi)} \quad (29)$$

Segundo Givord *et al*, o resultado para o magneto como um todo, é obtido fazendo-se a convolução da dependência angular $1/\cos \psi$ com a distribuição de orientações dos grãos $P(\psi)$. Isto corresponde a assumir-se que a magnetização está orientada ao longo do eixo fácil, o que é válido apenas quando aplicamos campos magnéticos muito menores do que o campo de anisotropia.

Nesta parte, vamos procurar testar o modelo de Givord *et al*, comparando medidas de S_V para ímãs isotrópicos e não-isotrópicos. Inserindo (27) em (25), teremos

$$S_V = \frac{kT}{vM_S} \times \frac{1}{\cos(\psi)} \quad (30)$$

É difícil verificar diretamente a equação (30), pois como vimos anteriormente, um ímã é constituído por uma distribuição de grãos. Seguindo a idéia proposta por Givord *et al*

para calcular a dependência da coercividade de um ímã macroscópico com a direção do campo, podemos a partir de **30**, encontrar uma relação entre os S_V 's medidos, para uma amostra orientada e uma não orientada.

Sendo $\langle S_V \rangle_{iso}$ o valor médio de S_V para uma amostra isotrópica,

$$\langle S_V \rangle_{iso} = \frac{kT}{vM_S} \mathcal{N} \times \int_0^\gamma \frac{\text{sen}(\psi)}{\cos(\psi)} d\psi \quad (31)$$

Sendo \mathcal{N} uma constante de normalização (aqui $\mathcal{N} = 1$). Como $1/\cos(\psi)$ diverge para $\gamma = \pi/2$, temos uma divergência não física da integral. Vamos escolher γ de forma a somarmos as contribuições de uma fração grande dos grãos, mas excluindo o efeito da singularidade.

Sendo $\langle S_V \rangle_{or}$ o valor médio de S_V para uma amostra orientada:

$$\langle S_V \rangle_{or} = \frac{kT}{vM_S} \mathcal{N} \times \int_0^{\gamma'} \exp(-\psi^2/2\sigma^2) \frac{\text{sen}(\psi)}{\cos(\psi)} d\psi \quad (32)$$

onde

$$\frac{1}{\mathcal{N}} = \int_0^{\pi/2} \exp(-\psi^2/2\sigma^2) \text{sen}(\psi) d\psi$$

Neste caso, também tomamos γ' de forma a que tenhamos a contribuição da maior parte dos grãos.

A razão $\langle S_V \rangle_{iso}/\langle S_V \rangle_{or}$ depende apenas de σ . Como veremos na parte experimental deste trabalho, podemos obter o valor de σ a partir da análise metalográfica das amostras. Na parte IV.4 vamos calcular os valores de $\langle S_V \rangle_{iso}/\langle S_V \rangle_{or}$ a partir de (31) e (32) e do valor medido de σ , tomando γ e γ' de forma a considerar a contribuição de 70%, 80% e 90% dos cristalitos. O resultado será então comparado com a experiência.

III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

1 - Confeção das Amostras

Nos últimos três anos, foi desenvolvido no IFUSP a tecnologia de fabricação de lâminas permanentes de terra-rara a partir da técnica de Metalurgia do Pó. O processo é fruto de um programa conjunto IFUSP-IPT, iniciado em 1985.

Na figura 21 temos um esquema que descreve a confecção das amostras. Inicialmente a liga é fundida em um forno de arco a partir dos elementos puros (Nd, Fe, B, Dy). Como as proporções de cada elemento variam ligeiramente de amostra para amostra, estas serão descritas quando formos caracterizar individualmente as amostras. Para reduzirmos o teor de oxigênio a fusão no forno de arco é feita sob atmosfera de argônio.

Para acelerarmos o processo de moagem o "bruto de fusão" é inicialmente partido, em moinho de anéis, em várias partículas de tamanho (granulometria) variando entre 70 e 500 μm . Como aqui a razão superfície/volúme aumenta substancialmente, e como para quebrarmos as amostras temos que fornecer energia ao sistema, cresce o risco de oxidação. A operação precisa portanto ser feita numa atmosfera inerte (em nosso caso argônio).

O processo de moagem é em seguida completado num moinho de bolas vibratório. Neste ponto, a granulometria chega a valores entre 5 e 10 μm . Para evitarmos a oxidação, durante a moagem o pó é mergulhado em Freon, que é relativamente inerte e possui um baixo ponto de ebulição.

Após a moagem temos duas opções: podemos fazer uma amostra isotrópica; neste caso o pó será prensado sem orientação em campo magnético. Alternativamente, podemos fazer uma amostra orientada prensando-a na presença de um campo de 12kOe. Todas as amostras possuem uma forma cilíndrica, sendo que a pressão de compactação é aplicada axialmente. Para as amostras isotrópicas aplicamos pressões em torno de 14.000kgf/cm². As amostras orientadas foram prensadas a apenas 3.000kgf/cm² (todas as amostras não isotrópicas foram orientadas na *Supergauss Produtos Magnéticos Ltda.*). Depois de compactadas, as amostras são aquecidas a vácuo a 1.100°C, durante

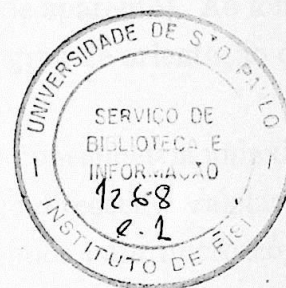
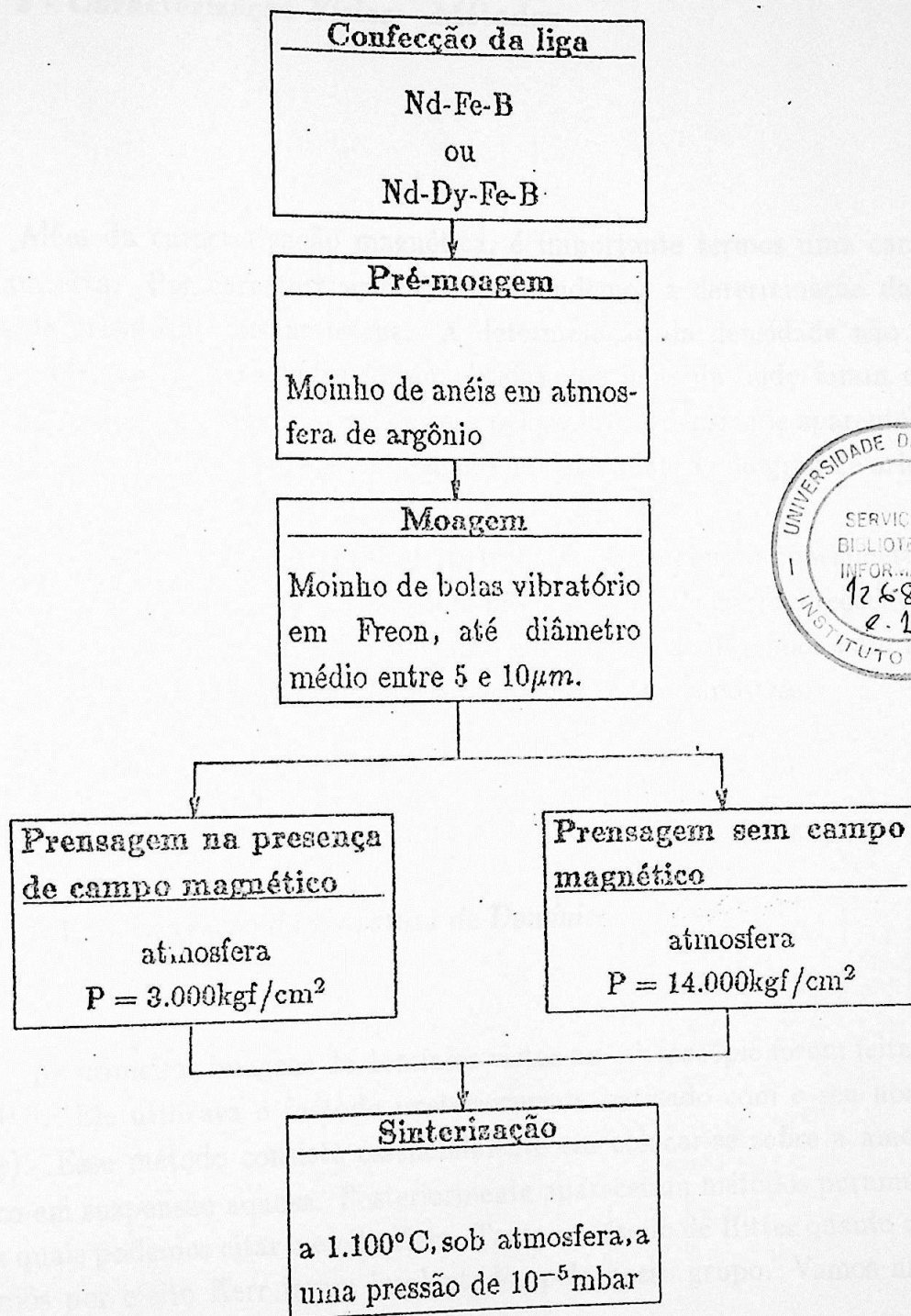


Figura 21. Processo de fabricação de ímãs de Nd-Fe-B pela técnica de metalurgia do pó.

uma hora. Durante o processo os grãos soldam-se uns aos outros, o que dará resistência mecânica às amostras, e principalmente eliminam-se os defeitos nos contornos de grão, que são potencialmente centros de nucleação de domínios.

Nessas amostras não se fez qualquer tratamento térmico depois da sinterização

2 - Caracterização Física - Métodos

Além da caracterização magnética, é importante termos uma caracterização física da amostra. Por caracterização física, entendemos a determinação da densidade e do grau de orientação das amostras. A determinação da densidade não apresentou qualquer problema: as densidades foram obtidas dos ímãs de onde foram cortadas as amostras, simplesmente pela divisão da massa pelo volume (densidade aparente). Ao longo desta parte, mostraremos o método empregado na determinação do grau de orientação das amostras.

Como vimos na parte teórica deste trabalho, em materiais com simetria uniaxial, as paredes de domínio vão preferencialmente orientar-se ao longo de direções paralelas ao eixo cristalográfico *c*. Observando-se portanto a estrutura de domínios num microscópio óptico, podemos determinar o grau de orientação das nossas amostras.

2.1 - Observação da Estrutura de Domínios

As primeiras imagens de domínios vistas no microscópio foram feitas por Bitter em 1931^[13]. Ele utilizava o método posteriormente batizado com o seu nome (método de Bitter). Esse método consiste essencialmente em colocar-se sobre a amostra um pó magnético em suspensão aquosa. Posteriormente apareceram métodos puramente ópticos, dentre os quais podemos citar o efeito Kerr. Tanto o método de Bitter quanto a observação de domínios por efeito Kerr foram implantados pelo nosso grupo. Vamos na sequência, descrever as linhas gerais dos dois métodos.

a) Método de Bitter

A superfície do material estudado, cuidadosamente polida, é recoberta com uma fina camada de líquido contendo pequenas partículas ferromagnéticas (diâmetros da ordem de algumas centenas de angströms) em suspensão^[1,13,17,30]. Essas partículas, submetidas a um campo não homogêneo, são atraídas para as regiões onde o campo é mais intenso.

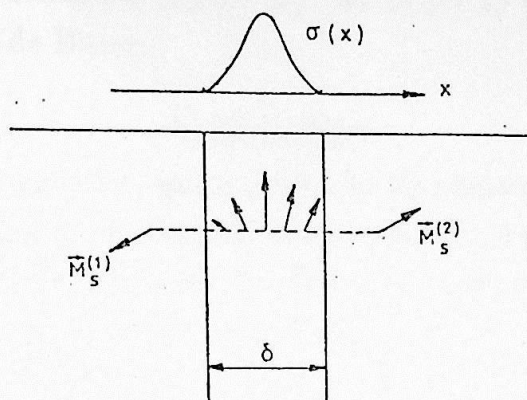


Figura 22. Aparecimento de pólos livres numa parede de domínio. $\sigma(x)$ é a densidade superficial de "cargas magnéticas" [13].

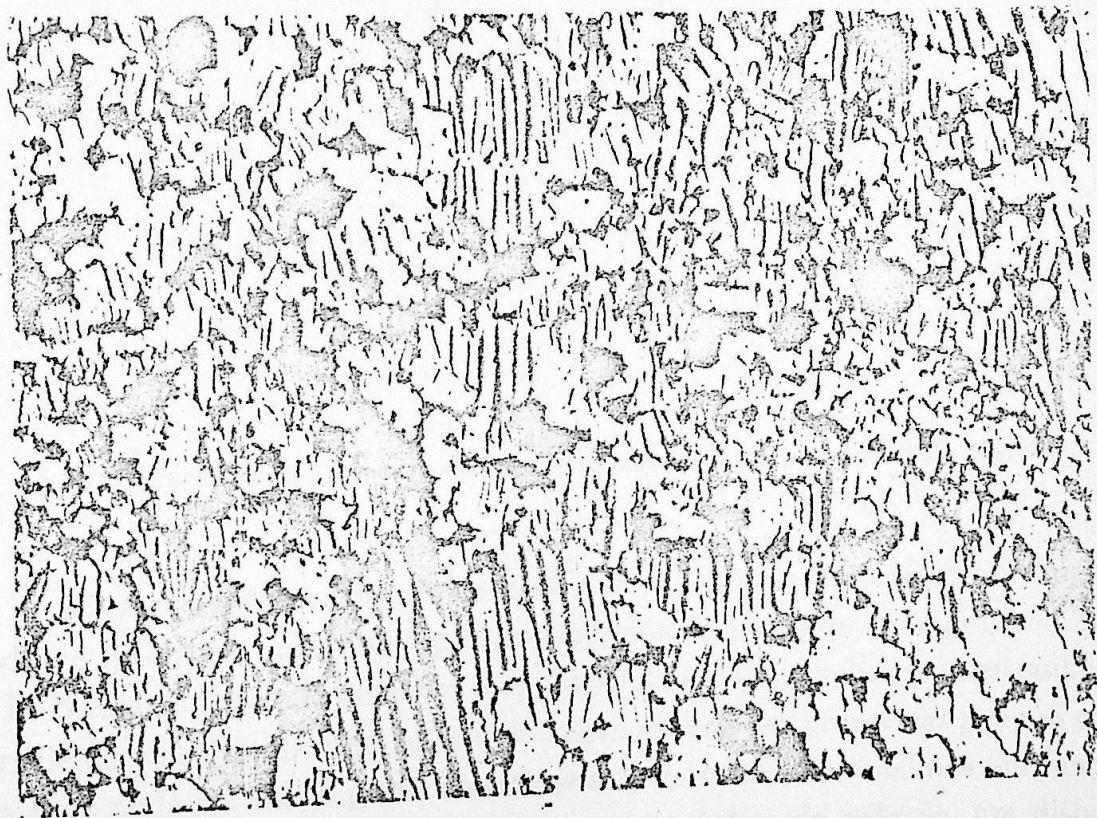


Figura 23. Microfotografia obtida a partir da técnica de Bitter. Os traços escuros correspondem a paredes de domínios.

Para um plano de observação paralelo ao eixo fácil, a estrutura de domínios é tal que aparecerão pólos magéticos apenas nas paredes de domínios. O colóide deverá portanto aumentar o contraste nessas regiões (figura 22). Na figura 23 temos uma microfotografia obtida a partir da técnica de Bitter.

b) Efeito Kerr

O efeito Kerr magnético, que é a rotação do plano de polarização da luz polarizada quando esta incide sobre uma superfície magnetizada, é um método muito utilizado na observação da estrutura de domínios. Na figura 24 temos um esquema que descreve o método de observação de domínios por efeito Kerr.

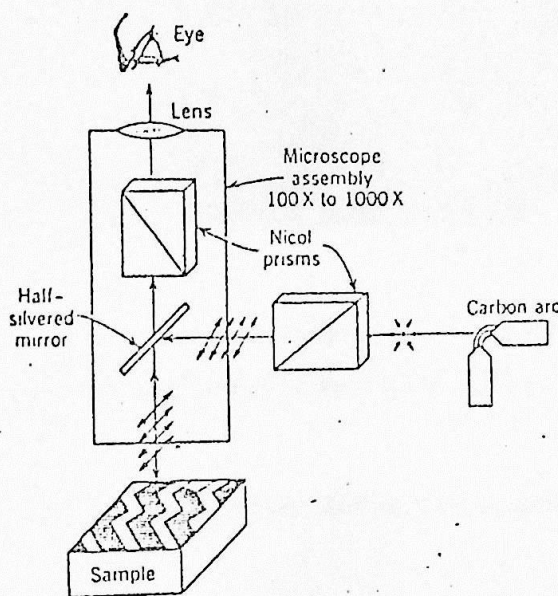


Figura 24. Método de observação da estrutura de domínios por efeito Kerr^[1]

Apesar do método baseado no efeito Kerr apresentar um contraste menor do que o método de Bitter, ele apresenta algumas vantagens do ponto de vista prático. No caso do Nd-Fe-B esse método não necessita a aplicação de qualquer substância estranha sobre a superfície da amostra. Devido ao fato do contraste não ser provocado por um colóide, o efeito Kerr pode ser usado para determinar-se a estrutura de domínios em função da temperatura, desde que se adapte a um microscópio óptico de reflexão, um dispositivo para controlar a temperatura da amostra.

Comparando as duas técnicas de observação de domínios: cada tonalidade numa imagem obtida por efeito Kerr corresponde a uma orientação diferente para o domínio

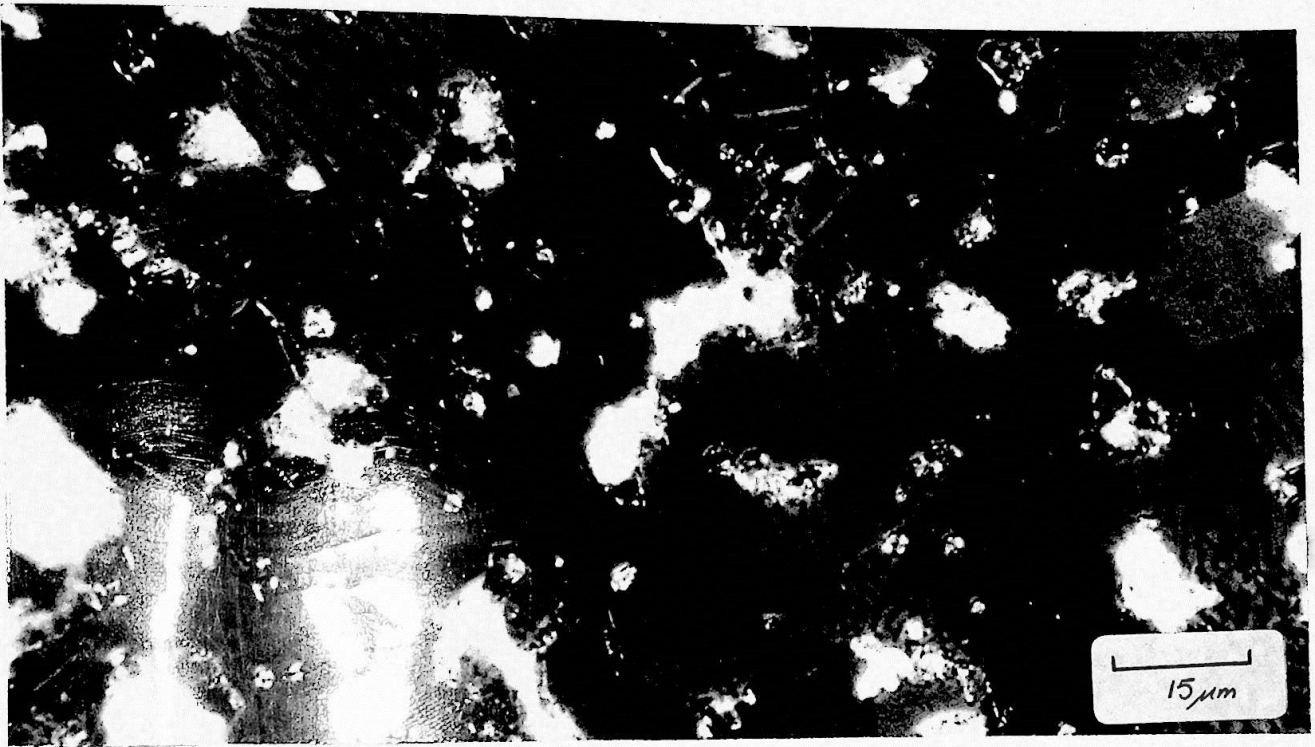


Figura 25. Microfotografia obtida a partir do efeito Kerr. Cada tonalidade corresponde a uma orientação diferente da magnetização na superfície da amostra.

magnético, enquanto que no método de Bitter, distinguimos apenas as posições das paredes de domínio.

2.2 - Determinação do Grau de Orientação

Uma vez obtido um conjunto de micrografias da estrutura de domínios, resta determinar, a partir destas, o grau de orientação da amostra, levantando-se quantitativamente as orientações das direções das paredes de domínio. Isto é feito colocando-se sobre cada micrografia uma grade de pontos, e medindo-se a orientação da parede mais próxima a esse ponto. A partir dessa medida montamos um histograma sobre o qual será ajustada uma Gaussiana. O ajuste é feito sobre três parâmetros, a altura A , a largura σ e o valor

médio do ângulo. A fim de obtermos uma grande velocidade no processo de ajuste, o programa foi codificado em C, e compilado de forma a poder ser executado num PC-XT com co-processador 8087. Devemos lembrar que como estamos observando uma superfície, o que nós estamos levantando aqui é uma projeção sobre um plano, de uma distribuição volumétrica de orientações.

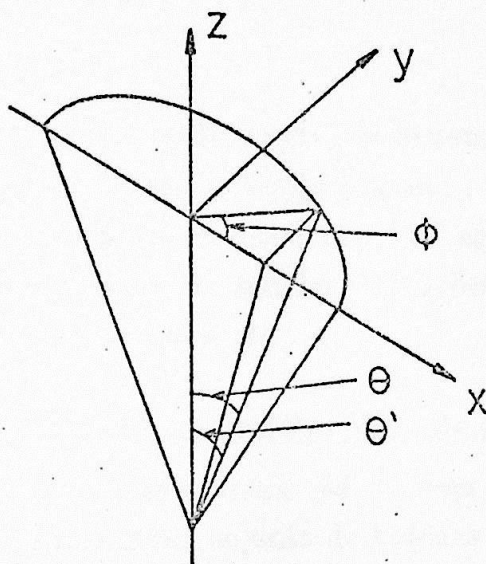


Figura 26. θ' é a projeção θ no plano

Na projeção planar vamos medir um ângulo θ' , enquanto que no volume, teremos θ ^[29]. Geometricamente a relação entre θ e θ' é dada por: $\text{tg}\theta' = \cos\Phi \text{tg}\theta$, onde Φ é o ângulo azimutal (vide figura 26).

Como os nossos ímãs têm a forma de um cilindro, e como a orientação é feita aplicando-se um campo ao longo do eixo z (III-1), podemos afirmar que temos simetria de rotação em torno desse eixo. Isto corresponde a uma distribuição randômica de ângulos Φ , logo^[29]:

$$\text{tg}\theta' = \frac{2}{\pi} \text{tg}\theta \quad (33)$$

Para obtermos o resultado para a distribuição volumétrica basta corrigir o resultado da distribuição planar a partir da relação (33).

3 - Caracterização Magnética - Métodos

3.1 - Descrição da Montagem

O objetivo da montagem é medir a curva de histerese estática, e a dependência da magnetização M com o tempo t a várias temperaturas.

Para tanto acoplamos a um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) um forno resistivo, um microcomputador e um gerador de funções para dar a base de tempo. Na figura 28 temos um esquema da montagem.

a) Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

Esse aparelho mede a magnetização M de uma amostra e foi desenvolvido por Foner^[17]. O fluxo magnético num conjunto de bobinas sensoras varia quando uma amostra magnética, colocada nas proximidades, é posta para vibrar. Dessa forma, uma força eletromotriz é gerada no conjunto de bobinas. Por detecção síncrona, o MAV extrai desse sinal o valor do momento magnético da amostra. Tecnicamente, este efeito é obtido fixando-se solidamente a amostra à extremidade de uma haste, que por sua vez está presa a um oscilador mecânico como na figura 27.

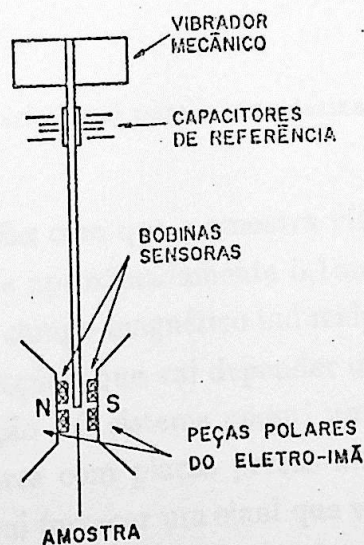


Figura 27. Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante.

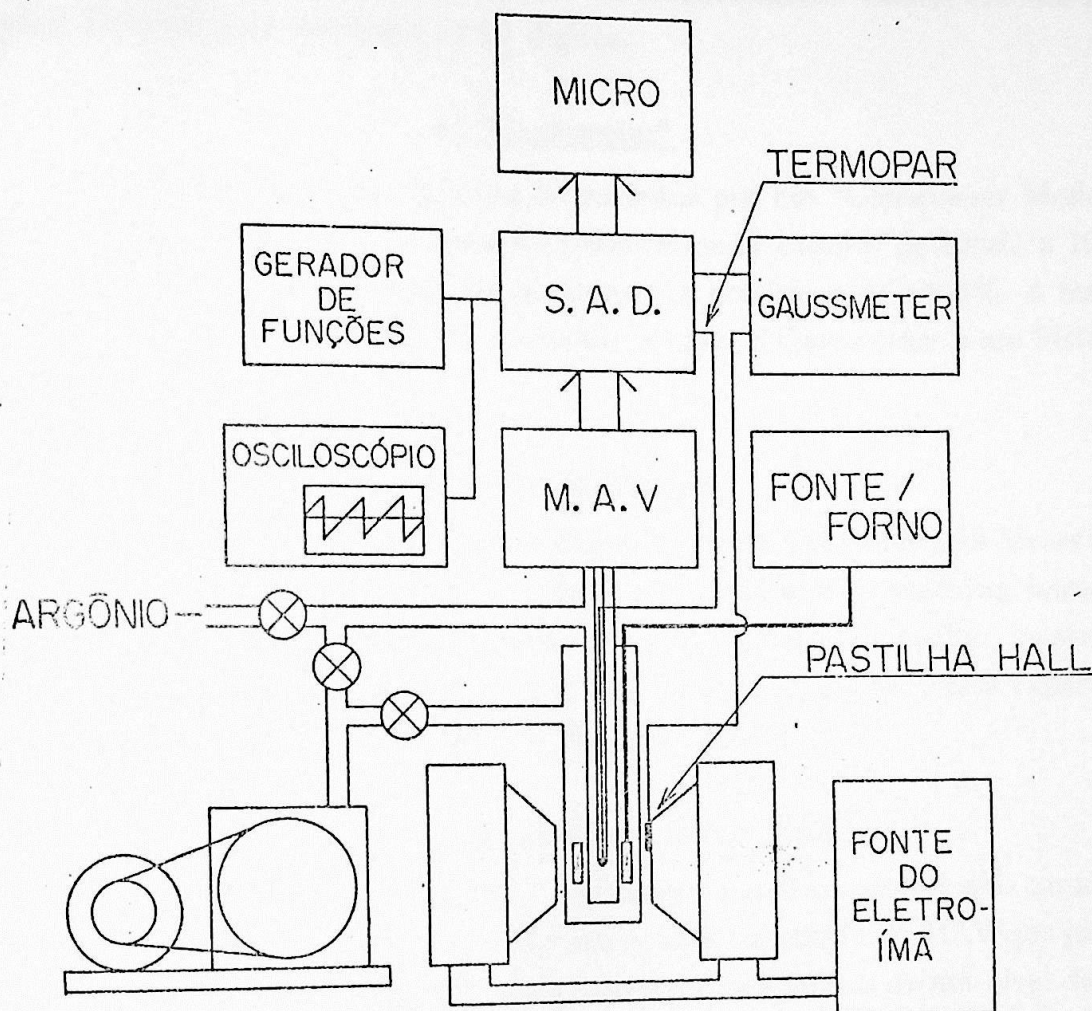


Figura 28. Montagem experimental para a caracterização magnética dos ímãs.

O oscilador mecânico faz com que a amostra vibre a uma frequência em torno de 82Hz e com uma amplitude de aproximadamente 0,1mm numa direção perpendicular ao campo magnético aplicado. O campo magnético induzido pela amostra, gera uma força eletromotriz nas bobinas de detecção, que vai depender do momento magnético, da frequência e da amplitude de vibração. O sistema possui uma referência, que é constituída por uma montagem de capacitores com placas presas alternadamente às partes fixa e móvel do MAV. Esta referência vai fornecer um sinal que varia em função da frequência e da amplitude de vibração. A eletrônica do aparelho isola o valor da magnetização a partir da comparação entre os dois sinais. Este procedimento torna as medidas do magnetômetro insensíveis às mudanças de vibração da amostra. A calibração é feita a partir da medida do

momento de saturação e da massa de uma amostra conhecida de níquel ($M_S = 1.7419emu$).

Para as nossas experiências usamos um magnetômetro "Model 155" da *Princeton Applied Research* com resolução de $3\frac{1}{2}$ dígitos.

b) "Gaussmeter"

As medidas de campo aplicado foram feitas por um "Gaussmeter Model 912" da *Dowty RFL Industries Inc.*. O aparelho permite medir campos de 10mG a 100kG a partir de uma pastilha de efeito Hall. Nominalmente a precisão é de $\pm 0,5\%$. A resolução é de $4\frac{1}{2}$ dígitos. Uma saída analógica nos permite acoplar o Gaussmeter a um Sistema de Aquisição de Dados (SAD).

c) Gerador de Funções

A base de tempo para as nossas experiências de viscosidade foi fornecida por um sinal do tipo "dente de serra", de amplitude e período bem conhecidos, injetada diretamente no Sistema de Aquisição de Dados. Na parte 3.2 deste trabalho, mostraremos como, a partir desse tipo de sinal, obtemos a base de tempo para as nossas experiências. O gerador de funções usado é um 3325A da Hewlett Packard.

d) Sistema de Aquisição de Dados (SAD)

O SAD é um sistema capaz de ler e transferir simultaneamente dois canais, para um microcomputador tipo Apple II. Um dos canais está conectado ao MAV que já possui uma saída no padrão BCD. O segundo canal, corresponde à leitura de um nível de tensão de $\pm 200mV$ de fundo de escala, com $4\frac{1}{2}$ dígitos de resolução. A seleção de leitura da base de tempo (gerador de funções), do campo H ou da temperatura é feita diretamente por chaveamento e seleção do "software" adequado (que desenvolvi especialmente para este trabalho). O SAD toma as leituras dos dois canais, compacta o resultado em 6 bytes, e transfere byte a byte a informação para o micro. Os controles de leitura, transferência, bem como a decodificação dos 6 bytes é feita, pelo próprio micro, através de software. O SAD foi desenvolvido pelo nosso grupo no IFUSP.

e) Forno Resistivo

Um forno, acoplável ao magnetômetro foi fabricado no IFUSP. Ele consiste de duas câmaras, uma interna preenchida de argônio, onde ficam a haste do magnetômetro e a amostra, e uma externa mantida a vácuo ($< 10mTorr$) para isolar termicamente a câmara interna. A resistência do forno possui dois enrolamentos de forma a anular o campo produzido pelas correntes elétricas.

Fiz, ao longo deste trabalho, algumas mudanças na haste do magnetômetro e no sistema de medida da temperatura da amostra. As medidas de temperatura são feitas a partir de um termopar que corre ao longo da haste do magnetômetro. Por razões de resistência mecânica, esse termopar de Pt-Pt13%Rh foi substituído por um de cromel-constantan aferido no IPT. A parte dessa haste exposta ao calor, é feita em alumina. O porta amostras de cobre-berílio é montado numa ponteira feita do mesmo material. Essa ponteira que antes era encaixada à alumina por pressão, passou a ser fixada com um adesivo cerâmico, empregado na confecção de moldes na Fundição de Precisão do IPT. Todas as alterações foram exaustivamente testadas de forma a garantir que o sinal induzido pela haste fosse desprezível.

A esse forno acoplamos uma fonte TCA 60-02 da Tectrol com potência máxima de 120W.

O sistema Forno/Fonte nos permite atingir temperaturas de até 550°C, com variações de temperatura menores do que 1°C. Esse limite não é determinado pela potência da fonte (usamos potências de no máximo 25W) mas devido a problemas de perdas por radiação.

f) Eletro-Ímã

Os campos magnéticos aplicados às amostras foram gerados por um eletro-ímã V-7300 da Varian. O equipamento consiste de dois solenóides refrigerados a água, um núcleo de ferro e peças polares. O conjunto gera num entreferro de 34mm um campo de até 20kOe. A potência da fonte (refrigerada a-água) é de 10kW. As medidas de M contra H foram feitas com rampas entre 2,5 e 6mT.s⁻¹.

3.2 - Procedimentos

Neste trabalho, foram obtidas a diferentes temperaturas, curvas de histerese, medidas de viscosidade magnética e susceptibilidade reversível, para várias amostras. Nesta parte explicamos quais são os diferentes procedimentos experimentais empregados.

a) Histerese

O controle da temperatura da amostra é feito injetando-se no forno uma dada potência fixa. Depois de períodos que vão de 8 a 12 horas, o sistema atinge o equilíbrio. Durante todas as medidas, a temperatura foi monitorada a partir de um termopar colocado junto à amostra (vide figura 23). As flutuações no valor da temperatura jamais excederam $\pm 1^\circ$.

Para obtermos as curvas de histerese, injetamos nos dois canais do SAD, respectivamente, H e o momento magnético. As medidas começam em um determinado campo máximo (que pode ir até 2T), sendo que as taxas de variação do campo aplicado ficaram entre 2.5 e $6mT.s^{-1}$. Como veremos mais adiante, nas medidas de viscosidade notamos que, após uma variação brusca de H , o sistema leva um certo tempo até apresentar um comportamento de tipo $\Delta M = Cte - S \ln t$. Se tomarmos taxas de variação muito grandes para H , teremos, devido à viscosidade magnética, uma curva de histerese ligeiramente deformada: quanto maior for a velocidade de varredura para H , maior será o módulo do campo coercivo. Abaixo de uma dada taxa de variação de H verificamos que H_C deixa de apresentar diferenças significativas.

Tipicamente fazemos cerca de 4000 amostragens para uma curva de histerese completa. Isto representa cerca de 24kBytes de memória. Todos os pontos são armazenados em disquete, sendo que, posteriormente, é possível reproduzir a curva completa, ou ampliar uma dada região.

A susceptibilidade total, num dado ponto, foi calculada tomando-se o coeficiente angular de uma reta ajustada aos seis pontos vizinhos.

b) Viscosidade Magnética

Depois de saturarmos a amostra no primeiro quadrante da curva de histerese, levamos o sistema até um dado valor de campo aplicado no segundo quadrante H_m ; a partir desse instante registramos a variação da magnetização em função do tempo (figura 29). Esse procedimento é repetido para vários valores de H_m e temperatura.

Ao longo deste trabalho, a base de tempo foi introduzida de duas formas diferentes. Inicialmente injetávamos pulsos, numa frequência conhecida f_i , pela entrada de jogos do microcomputador. Esses pulsos comandavam cada leitura de M . Constatamos que devido a problemas de sincronismo, aproximadamente 2% dos pontos deixavam de ser amostrados. Isto significa, que a cada falha de leitura, todos os pontos posteriores ficam deslocados de um período $1/f_i$. Apenas a primeira medida de viscosidade foi feita a partir desse método (amostra A). Posteriormente passamos a ler simultaneamente o momento magnético e um nível de tensão proporcional ao instante da medida. Dessa

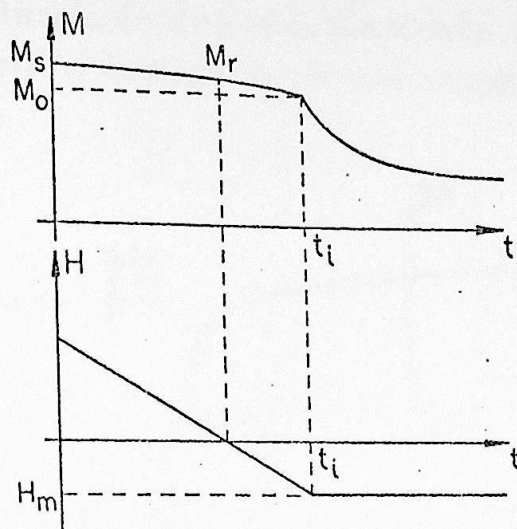


Figura 29. Procedimento de medida de viscosidade magnética.

forma a precisão da medida de t fica apenas subordinada à qualidade do instrumento que vai gerar a rampa de tensão. No nosso caso, injetamos um sinal tipo "dente de serra" com uma amplitude de 100mV, e um período de 2000s. Todas as medidas de M em função de t foram feitas para intervalos de tempo que vão de 1000 a 1800s, sendo que sincronizamos o procedimento de medida de forma a evitar as regiões próximas às descontinuidades do "dente de serra". Neste caso, o "software" se encarrega de ler apenas 50 pontos, tomados de forma a que o intervalo entre eles seja constante numa escala de tempo logarítmica.

c) Susceptibilidade Reversível

Da relação 21 vemos que o coeficiente de viscosidade S está relacionado com a parte irreversível da susceptibilidade. Como a magnetização M de um dado sistema pode ser separada numa parte reversível e numa parte irreversível (M_{rev} e M_{irr}), podemos escrever a seguinte expressão para a susceptibilidade: $\chi_{tot} = \chi_{irr} + \chi_{rev}$. Vemos portanto que χ_{irr} pode ser facilmente obtida a partir de medidas de χ_{tot} e χ_{rev} .

Como vimos do item b), a susceptibilidade total pode ser facilmente obtida a partir da curva de histerese. Na figura 30 mostramos um esquema onde apresentamos a forma como é feita a medida de χ_{rev} . Depois de saturada a amostra, levamos esta até um dado valor de campo no segundo quadrante, e executamos um pequeno "loop", onde a variação do campo aplicado H não exceda 10mT; a susceptibilidade reversível, será dada pela inclinação da reta que passa pelos dois pontos extremos desse pequeno "loop". Devemos notar que uma vez atingido o valor de H onde desejamos fazer a medida de χ_{rev} , devemos esperar um certo tempo antes de executar o pequeno "loop". Se isto não for

feito, a variação da magnetização devido à relaxação térmica mascarará completamente a dependência da parte reversível da magnetização com o campo.

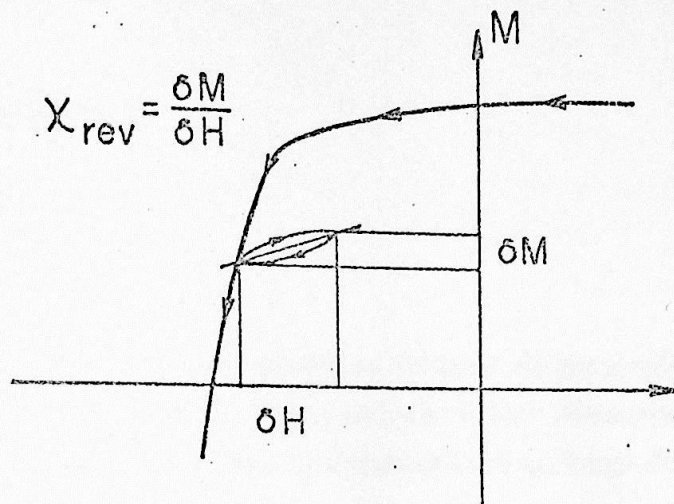


Figura 30. Descrição da medida de χ_{rev} em função de H .

I - As Amostras

Todas as amostra foram cortadas no formato de paralelepípedo (figura 31), sendo que procuramos obter $a \ll b$ e $a \ll c$, para reduzir o fator desmagnetizante das amostras. Para as amostras não isotrópicas o eixo fácil encontra-se ao longo da direção \vec{k} que aparece na figura 31.

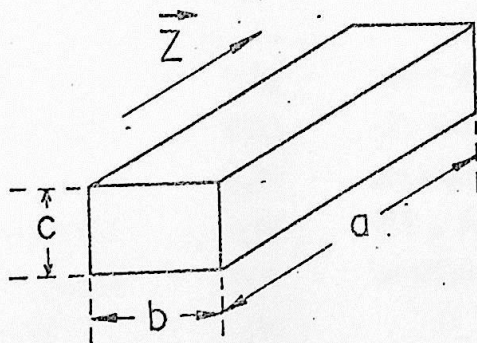


Figura 31. Formato das amostras

Temos ao todo sete amostras que serão designadas ao longo deste trabalho por letras maiúsculas de A a G. Na tabela 2 temos uma relação das propriedades físicas dessas amostras. Não foi possível determinar quantitativamente a composição química das amostras comerciais A, F e G. Na figura 32 temos os histogramas das orientações das amostras A, B e D. As curvas cheias correspondem às Gaussianas ajustadas. Os valores de σ' correspondem às respectivas larguras de Gaussianas. Na tabela 2, σ corresponde à distribuição em três dimensões.

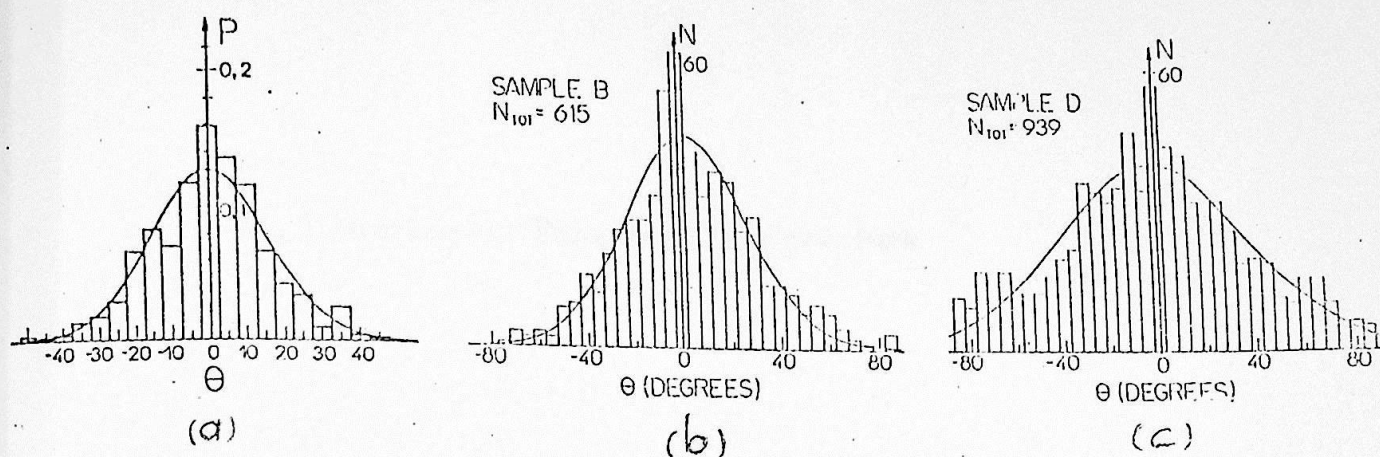


Figura 32. a) Amostra A ($\sigma' = (16 \pm 2)^\circ$); b) Amostra B ($\sigma' = (24 \pm 2)^\circ$); c) Amostra D ($\sigma' = (39 \pm 4)^\circ$)

Amostra	Composição (% at)			
	Nd/Dy/Fe/B	$\rho(\text{g.cm}^{-3})^a$	$\sigma(\text{Graus})^b$	dimensões (mm)
A	Neomax-35	7,29	$(24 \pm 2)^\circ$	5,06×2,18×0,71
B	17,2/2,8/73,6/6,4	6,93	$(35 \pm 3)^\circ$	4,88×0,50×0,62
C	17,2/2,8/73,6/6,4	6,80	isotrópica	2,58×0,94×0,82
D	16,8/ - /75,4/7,8	6,88	$(52 \pm 5)^\circ$	4,32×0,50×0,48
E	16,8/ - /75,4/7,8	7,01	isotrópica	2,58×0,80×0,72
F	MQ-III	7,40	-	5,10×2,30×1,45
G	MQ-II	7,37	isotrópica	3,25×1,45×1,20

TABELA 2. a. ρ corresponde à densidade aparente; b. σ se refere à distribuição espacial de orientações

2 - Histerese em Função da Temperatura

Nesta parte estudamos o comportamento da histerese de cinco amostras diferentes (A, B, C, D e E). Tipicamente tiramos curvas de histerese análogas as que aparecem na figura 33, onde apresentamos uma série de curvas para a amostra C, obtidas a 100°C, 150°C e 200°C.

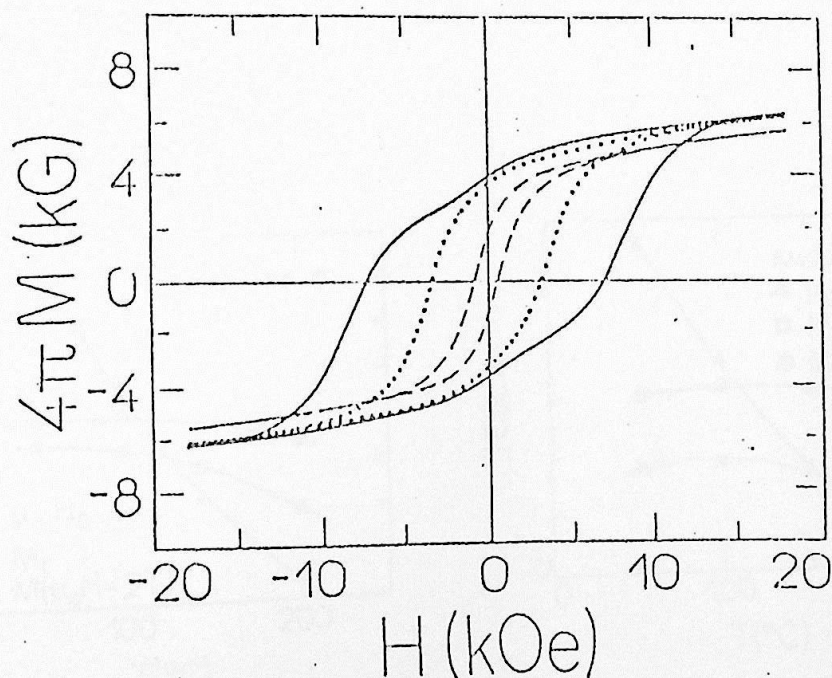


Figura 33. Curvas de histerese da amostra C para várias temperaturas: 100°C (linha cheia), 150°C (linha pontilhada), 200°C (linha tracejada).

Dessas curvas de histerese extraímos os valores do campo coercivo ($\mu_0 H_C$), da remanência (M_r) e da magnetização máxima ($M(\mu_0 H = 2T)$).

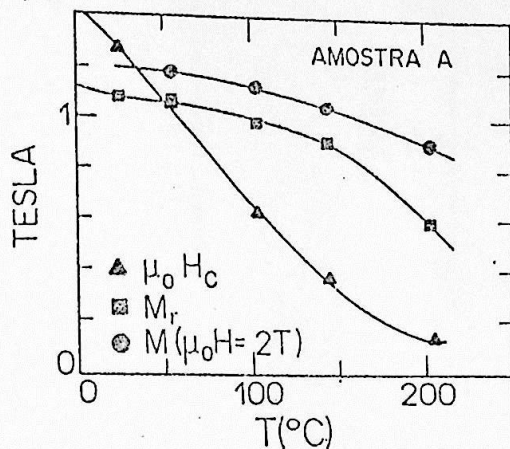
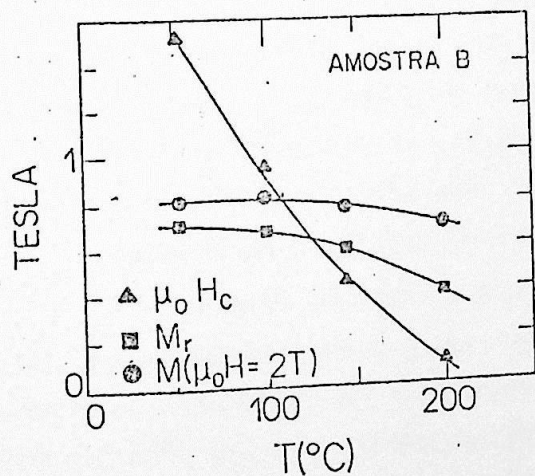
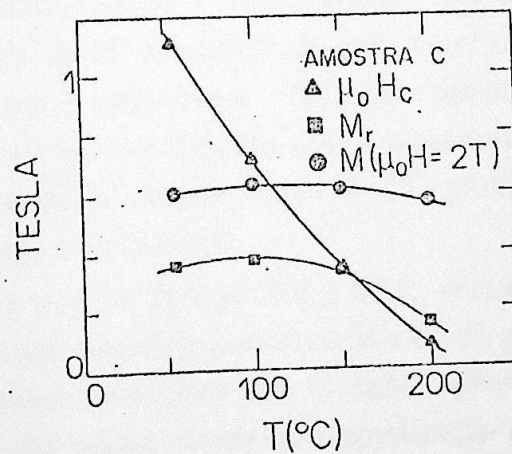


Figura 34. $\mu_0 H_C$, M_r e $M(\mu_0 H = 2T)$ em função da temperatura para a amostra A.



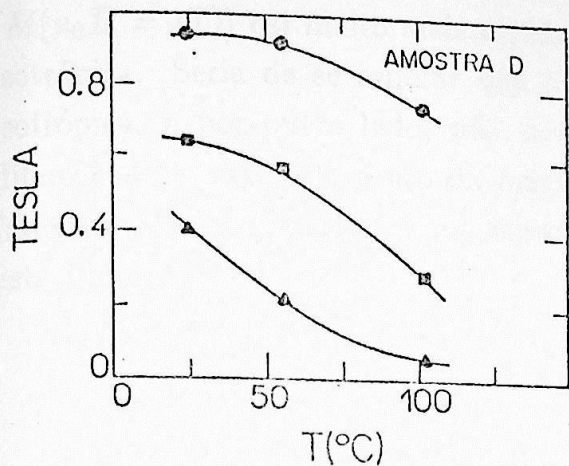
(a)



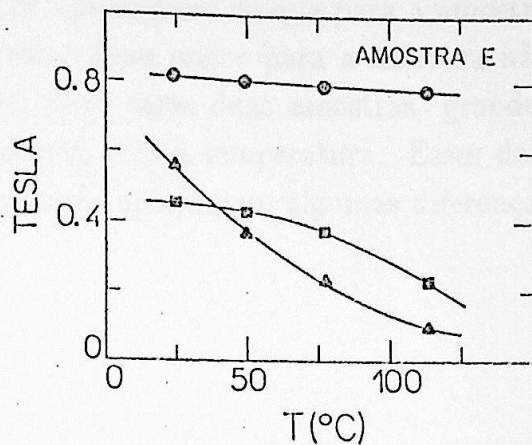
(b)

Figura 35. $\mu_0 H_C$, M_r e $M(\mu_0 H = 2T)$ em função da temperatura para as amostras a) B; b) C

Nas figuras 34 a 36 apresentamos a dependência dessas três grandezas com a temperatura.



(a)



(b)

Figura 36. $\mu_0 H_C$, M_r e $M(\mu_0 H = 2T)$ em função da temperatura para as amostras a) D; b) E

Na figura 34 observamos o comportamento da amostra comercial NEOMAX-35 com o aumento de temperatura. Na figura 35, observamos que tanto M_r quanto M_s crescem inicialmente à medida em que aumentamos a temperatura. Isto significa que, para temperaturas de até 100°C , o campo de $2T$ é insuficiente para fazer com que a amostra apresente o máximo de coercividade e remanência. Este fato desencorajou um estudo mais aprofundado do comportamento da coercividade com a temperatura. A temperaturas próximas da ambiente, são necessários campos acima de $2T$, para que as amostras desenvolvam o máximo de coercividade e remanência.

Comparando as figuras 35.a e 35.b com as figuras 36.a e 36.b, vemos que a magnetização máxima é menor para o material com disprósio (amostras B e C) do que para o material sem disprósio, o que é qualitativamente consistente com os dados apresentados na literatura^[44], devemos notar no entanto que os nossos valores de magnetização máxima são um pouco baixos (na literatura temos $\sim 1.1T$ para o material com disprósio e $\sim 1.3T$ para Nd-Fe-B^[44]). É difícil, porém, fazermos uma comparação, pois como vimos acima, as amostras B e C não chegaram a saturar à temperatura ambiente. Por outro lado a substituição de parte do Nd por Dy aumenta substancialmente o valor do campo coercivo. Para as amostras B e C não conseguimos medir H_C , a magnetização de saturação M_s e a magnetização remanente M_r , pois a amostra apresentou um campo coercivo maior do que $2T$.

Comparando as figuras 36.a e 36.b, verificamos que o campo coercivo é menor para a amostra orientada. Por outro lado, a magnetização máxima dessa amostra ($M(\mu_0 H = 2T)$) cai muito mais rapidamente com a temperatura do que para a amostra isotrópica. Seria de se esperar que o campo coercivo fosse maior para a amostra não isotrópica, e por outro lado, não deveria haver, para essas duas amostras, grandes diferenças no comportamento da magnetização máxima com a temperatura. Esses dois fatores evidenciam portanto que, talvez, as duas amostras apresentem algumas diferenças estruturais.

3 - Magnetização Inicial

Como vimos na parte teórica deste trabalho, a análise qualitativa da curva de magnetização inicial pode revelar algumas informações a respeito dos mecanismos responsáveis pela histerese magnética nas nossas amostras (figura 8). Isto motivou um estudo da curva de magnetização inicial para todas as amostras apresentadas na tabela 2.

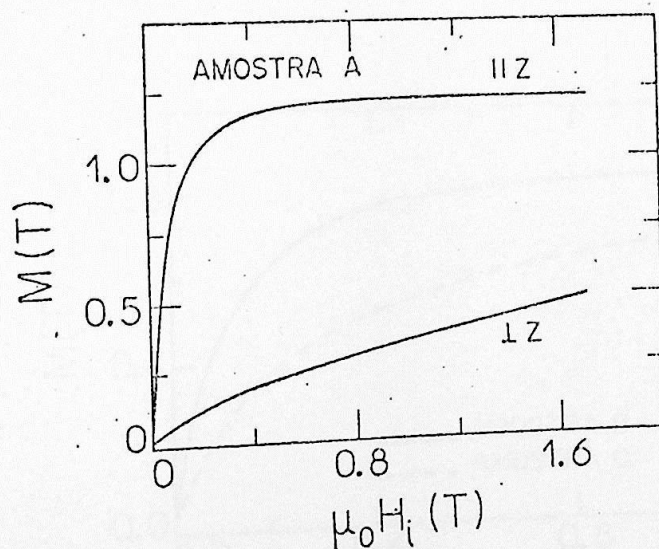


Figura 37. Magnetização inicial em função do campo interno para a amostra A, as duas curvas apresentam orientações paralela e perpendicular ao eixo de fácil magnetização .

Na figura 37 apresentamos as curvas de magnetização inicial para a amostra A (NEOMAX-35). As duas curvas correspondem a medidas feitas, respectivamente, ao longo do eixo fácil e ao longo do eixo "duro" da amostra. As duas medidas foram feitas em duas

amostras diferentes, cortadas em forma de paralelepípedo ($a \gg b > c$), com o lado maior orientado na direção do campo aplicado. Em todas as medidas a seguir, descontamos o fator desmagnetizante (calculado a partir da geometria das amostras^[47]). Observando a curva feita ao longo do eixo fácil, vemos em primeiro lugar, que a susceptibilidade inicial é extremamente alta. Isto revela que esta amostra feita a partir da técnica de metalurgia do pó, tem a sua histerese magnética ditada pelo processo de nucleação, ou aprisionamento de parede de domínio nos contornos de grão. Por outro lado, a curva obtida ao longo do eixo duro apresenta, acima de $\mu_0 H = 0,8\text{T}$, um comportamento quase-linear. Este é o comportamento típico do processo de rotações homogêneas, em um sistema com simetria uniaxial onde $K_1 \gg K_2$. Devemos ressaltar que isto só pôde ser observado em função do alto grau de alinhamento dos grãos constituintes do ímã ($\sigma = (24 \pm 2)^\circ$). Vemos portanto, que para campos aplicados perpendicularmente ao eixo fácil, o processo de rotações homogêneas é predominante para campos acima de 0,8 tesla. Isto revela que para este caso específico, acima de 0,8T, deve haver poucas paredes de domínio no meio dos grãos. O fato da amostra estar bem orientada facilitou o processo de saturação. A magnetização máxima obtida para o NEOMAX-35 foi de 1,2T, valor muito próximo do fornecido na literatura (1,3T^[46]).

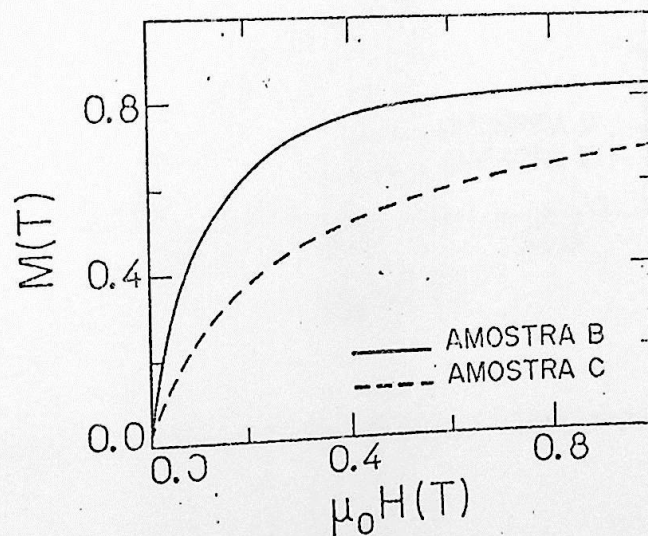


Figura 38. Magnetização inicial em função do campo interno para as amostras B e C.

Nas figuras 38 e 39 apresentamos os resultados para as amostras B, C, D e E.

Dado o fraco alinhamento das amostras orientadas (**B** e **D**), não medimos a magnetização inicial ao longo do eixo "duro", nessas duas amostras. As amostras isotrópicas (**C** e **E**) apresentam uma susceptibilidade inicial e uma magnetização máxima menores do que as respectivas amostras orientadas. O comportamento qualitativo da magnetização é, no entanto, igual para todas as amostras sinterizadas. É interessante notar que contrariamente às expectativas (momentos maiores para o material sem disprósio), a magnetização da amostra **C** é maior do que o da amostra **E**. Como essas duas amostras são isotrópicas, essa diferença só pode ser explicada em termos de diferenças na quantidade de fase magnética. Dada a grande diferença nos graus de orientação das amostras **B** e **D**, não fizemos uma comparação entre os valores de magnetização máxima. Vale no entanto notar, que os valores de magnetização máxima são da ordem de 30% menores do que os valores obtidos para a amostra **A**.

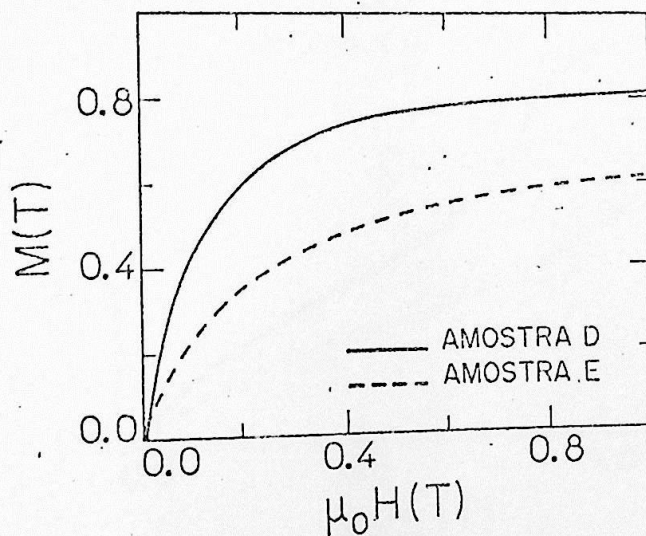


Figura 39. Magnetização inicial em função do campo interno para as amostras **D** e **E**.

Como as amostras **D** e **E** apresentam campos coercivos baixos (figura 36), podemos considerar que para campos ($\mu_0 H$) da ordem de 1 tesla temos predominantemente rotações homogêneas de domínios. Se este for o caso, a partir das constantes de anisotropia da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (II-2.2 b)) e do valor de σ obtido a partir de metalografia (vide TABELA 2), calculamos que a magnetização da amostra isotrópica (a 1 tesla) deveria ser $(27 \pm 6)\%$ menor do que a da amostra orientada. Experimentalmente (figura 39)

observamos que a magnetização (a 1 tesla) da amostra isotrópica é $(26 \pm 2)\%$ menor do que a da amostra orientada. Isto significa que podemos explicar a diferença entre os valores da magnetização das amostras **D** e **E** apenas pelas diferenças no grau de orientação. Nessas duas amostras, a fração volumétrica ocupada pela fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é aparentemente a mesma. As coercividades das duas amostras são, no entanto, bem diferentes. Isto evidencia, portanto, que as fases não magnéticas devem ter uma grande importância no processo de "endurecimento" magnético desses materiais.

De um modo geral, observamos que todas as amostras feitas a partir de metalurgia do pó, apresentam uma curva de magnetização inicial qualitativamente igual. Esse comportamento corresponde ao de um sistema onde a coercividade é comandada pelo mecanismo de nucleação, ou aprisionamento de paredes nos contornos de grão (vide figura 8).

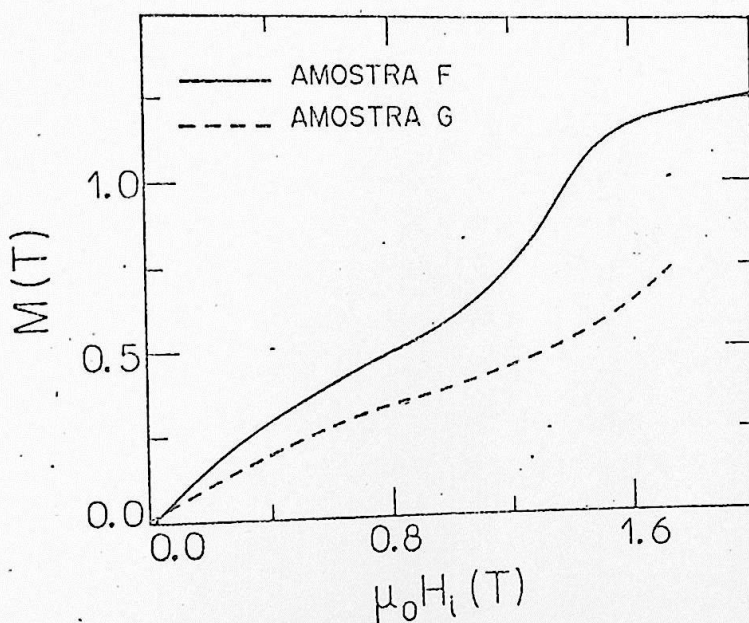


Figura 40. Magnetização inicial em função do campo interno para as amostras **F** e **G**.

Na figura 40, apresentamos medidas para amostras feitas por "melt-spinning" (**F** e **G**). A fim de fazermos um teste do nosso sistema de medida, comparamos o nosso valor da magnetização inicial com o da referência [25]. Na literatura encontramos dados apenas para a amostra MQ-II da GM^[25]. Como resultado obtivemos que $\chi_i = (0,53 \pm 0,01)SI$, sendo que na literatura temos $\chi_i = 0,50SI$.

Qualitativamente, as amostras feitas por "melt-spinning" apresentam um com-

portamento bem diferente das sinterizadas. Tanto MQ-II quanto MQ-III apresentam uma "barriga" por volta de 1T. Comparando essas curvas com as esboçadas à direita na figura 8, vemos que os materiais feitos por "melt-spinning" apresentam o comportamento típico de materiais onde a coercividade é provocada por sítios de "pinning" separando regiões acopladas por forças de "exchange". Comparando agora, as curvas das duas amostras MQ-II e MQ-III vemos que se de um lado a amostra isotrópica não chega sequer a esboçar um comportamento de saturação, a amostra orientada (MQ-III) se comporta de forma assintótica a partir de 1,5T. A magnetização máxima obtida foi de 1,25T, valor muito próximo da magnetização de saturação para esses materiais.

4 - Viscosidade Magnética em função da Temperatura

Nesta parte estudamos o comportamento do coeficiente de viscosidade S em função do campo magnético aplicado H , para temperaturas T acima da temperatura ambiente. Os resultados são comparados para ímãs apresentando diferentes graus de orientação, numa tentativa de verificar o modelo apresentado por Givord e colaboradores (III-3.5).

Na figura 41 apresentamos uma medida típica de ΔM em função de $\ln t$, para três valores de campo aplicado (amostra B). Vemos que ΔM segue aproximadamente o comportamento descrito pela equação (21). Isto significa que \dot{M} varia pouco com E_C (equação (20)), o que corresponde a assumirmos que $P(E)$ é uma função suave, ou que temos um espectro muito largo de energias de ativação.

Na figura 42, temos o comportamento do coeficiente de viscosidade S com a susceptibilidade irreversível χ_{irr} , calculada a partir de medidas de χ_{rev} e de χ_{tot} (amostra C). Em todos os casos observamos que os dados obedecem a uma relação do tipo:

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

onde α é constante com o campo aplicado. A partir da relação 24 vemos que $\alpha = kT/(vM_S)$, e que o volume de ativação é constante com o campo aplicado. Lembrando que $v \times M_S = \partial E / \partial H$, constatamos que a energia de ativação apresenta um comportamento linear com o campo.

Valores para o parâmetro de viscosidade S_V em função da temperatura são apresentados na figura 43 para as amostras A, D e E. A amostra A é apresentada junto com as amostras sem disprósio, pois presumivelmente a sua composição seria próxima de $Nd_{15}Fe_{77}B_8$. Para temperaturas mais baixas, os valores de S_V para as amostras A, D e E são comparáveis aos resultados obtidos por outros autores^[34,43].

Notamos que o comportamento de S_V é bem diferente para a amostra A. Este assunto será discutido mais adiante, depois de apresentados os dados para o Nd-Dy-Fe-B.

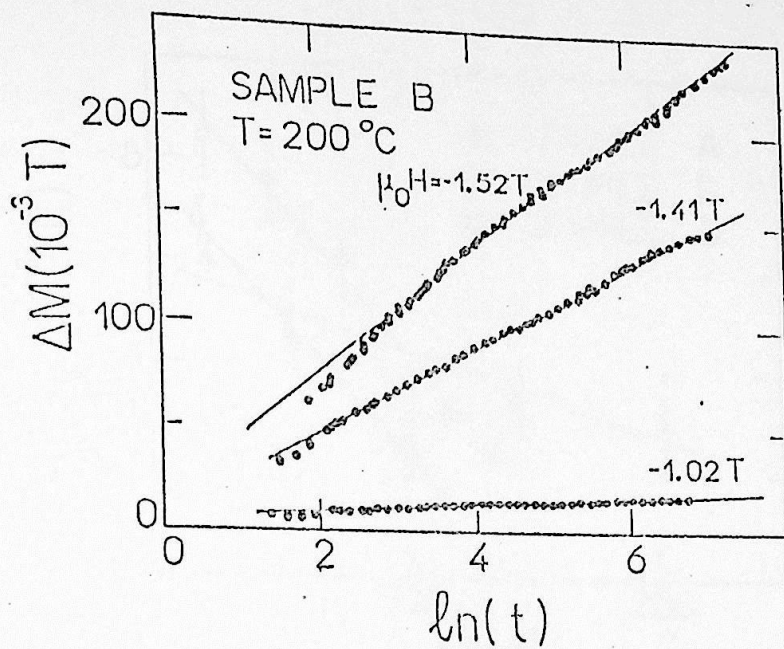


Figura 41. ΔM em função de $\ln t$ para três valores de campo aplicado.

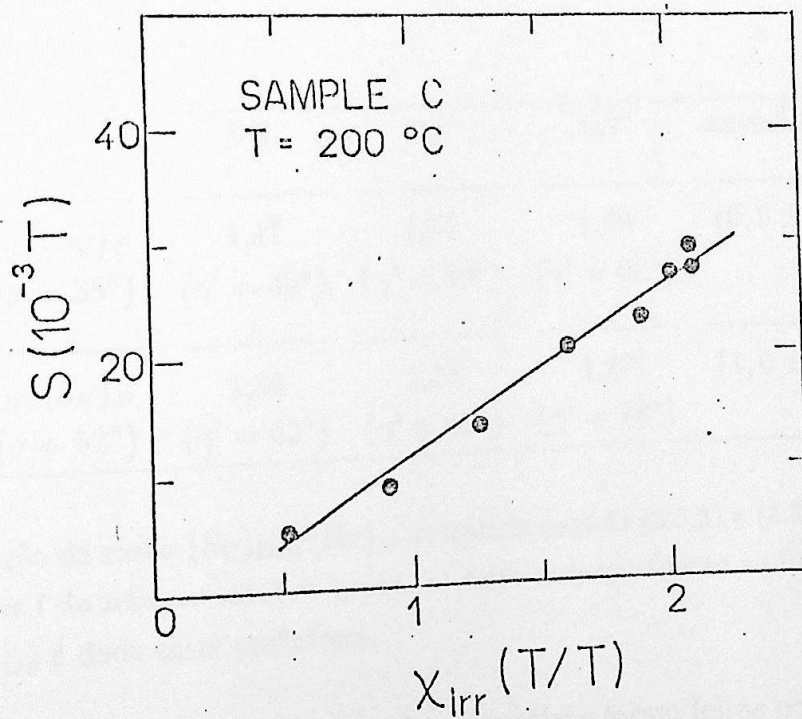


Figura 42. S em função da susceptibilidade irreversível χ_{irr} .

A fim de testarmos o modelo de Givord *et al* [42] (vide II-3.4), estudamos o comportamento de $\langle S_V \rangle_{iso} / \langle S_V \rangle_{or}$ para as amostras B, C, D e E. Não estudamos o

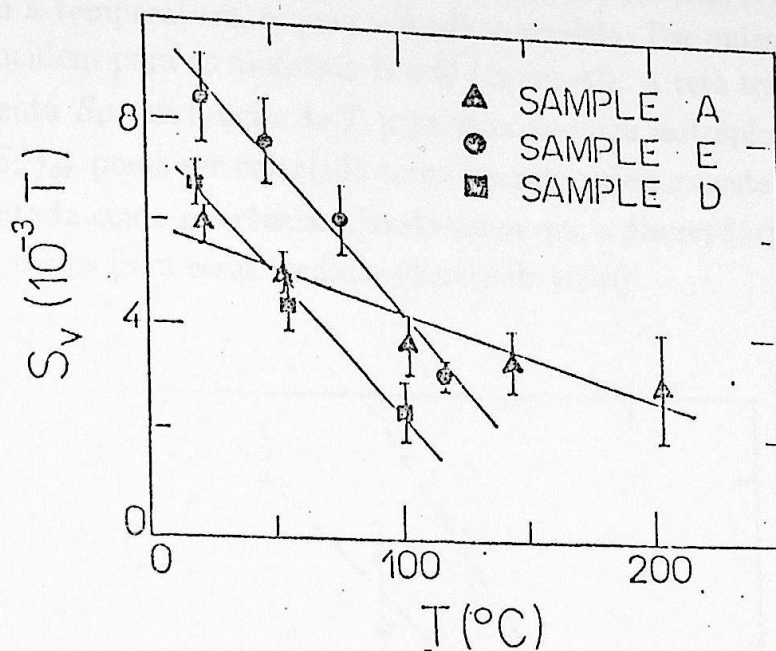


Figura 43. S_V em função da temperatura para as amostras A, D e E

f	0,7	0,8	0,9	experimental
$\langle S_V \rangle_C / \langle S_V \rangle_B$ ($\sigma = 35^\circ$)	1,47 ($\gamma' = 49^\circ$)	1,67 ($\gamma' = 50^\circ$)	1,89 ($\gamma' = 68^\circ$)	($0,9 \pm 0,1$)
$\langle S_V \rangle_E / \langle S_V \rangle_D$ ($\sigma = 52^\circ$)	1,26 ($\gamma' = 62^\circ$)	1,35 ($\gamma' = 69^\circ$)	1,47 ($\gamma' = 78^\circ$)	($1,6 \pm 0,3$)

TABELA 3. Variação da razão $\langle S_V \rangle_{iso} / \langle S_V \rangle_{or}$ calculada usando (3.5.3) e (3.5.4), para diferentes frações f do número total de grãos. O valor correspondente ao limite superior γ' de $\langle S_V \rangle_{iso}$ é dado entre parênteses.

comportamento de F e G pois, como essas duas amostras foram feitas por "melt-spinning" não foi possível determinar o seu grau de orientação (granulometria muito fina). Na tabela 3 compilamos os valores de $\langle S_V \rangle_{iso} / \langle S_V \rangle_{or}$, obtidos das relações (31) e (32). Os limites das integrais são escolhidos de forma a incluir a contribuição de uma fração f de todos os grãos. Para as amostras D e E, observamos uma boa concordância entre o valor calculado de $\langle S_V \rangle_{iso} / \langle S_V \rangle_{or}$ e o valor medido. Observamos, no entanto, que o paralelismo entre as

curvas de S_V versus T , para as duas amostras, faz com que $\langle S_V \rangle_{iso} / \langle S_V \rangle_{or}$ apresente uma dependência com a temperatura, o que contradiz o modelo. Por outro lado, as curvas de S_V versus T coincidem para as amostras B e C (figura 43). A reta tracejada que aparece na figura representa S_V em função de T para uma amostra isotrópica, assumindo que a razão $\langle S_V \rangle_{iso} / \langle S_V \rangle_{or}$ possa ser calculada como fizemos anteriormente, e usando os dados da amostra orientada como referência. Constatamos que a discrepância é muito maior do que os erros estimados para essas medidas (barras de erros).

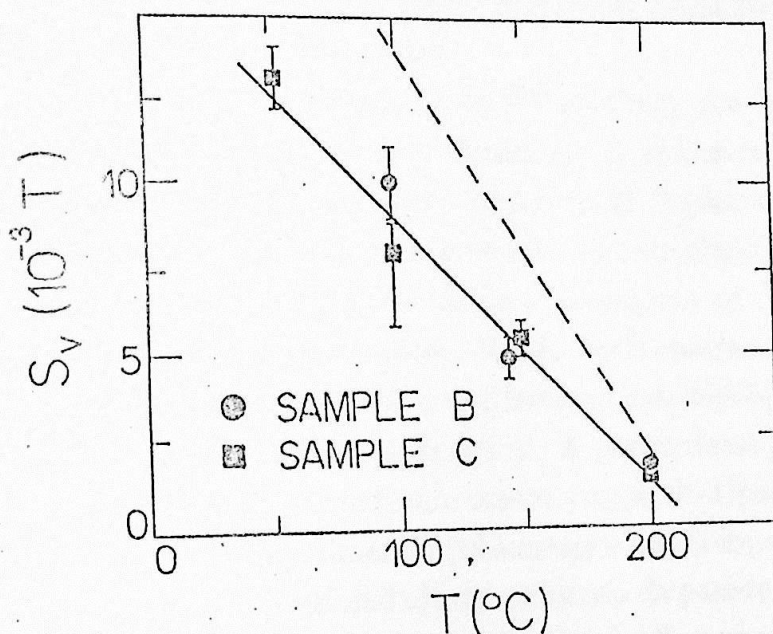


Figura 43. S_V em função da temperatura para as amostras B e C.

O aumento na coercividade do $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, por substituição de Nd por Dy, foi atribuído exclusivamente à maior anisotropia da fase $(Nd, Dy)_2Fe_{14}B$ ^[44]. Na referência [43] considera-se que o volume de ativação v é proporcional a δ^3 , onde δ é a largura de parede. Temos portanto que $v \sim (1/K_{eff})^{3/2}$ para paredes de 180° . Esperamos portanto, que o disprósio apresente volumes de ativação menores. Por outro lado, o momento de saturação do material com disprósio é menor. Como o coeficiente S_V é inversamente proporcional a $v \times M_S$, devemos ter valores de S_V maiores para o material com disprósio^[46], como foi observado experimentalmente.

As medidas de viscosidade parecem ser muito sensíveis a diferenças de composição. Tendo isto em mente, e observando que a amostra A apresenta um comportamento bem diferente de D e E, resolvemos ver com mais cuidado a composição do

NEOMAX-35 (amostra A). A partir de análises químicas qualitativas e análises por fluorescência de Raio-X feitas no IPT, a amostra NEOMAX-35 apresentou principalmente traços de Nb, Dy, e Al^[45].

Se para o Nd-Fe-B observamos uma certa consistência entre os valores de $\langle S_V \rangle_{iso} / \langle S_V \rangle_{or}$ experimentais e teóricos, o mesmo não ocorre para o Nd-Dy-Fe-B. Neste caso as duas curvas de S_V se confundem (figura 43). Por outro lado, o paralelismo entre as duas curvas de S_V , na figura 43, também não é previsto pelo modelo, pois $\langle S_V \rangle_{iso} / \langle S_V \rangle_{or}$ independe da temperatura. Vemos portanto que um modelo onde a dependência da energia de ativação com H seja dada por um termo de energia magnetostática, é insuficiente para explicar completamente os nossos dados.

Em um artigo de 1979, Gaunt et al^[32] mostram que é possível, a partir de considerações microscópicas, prever o comportamento da viscosidade magnética. Nesse artigo, os autores propõem um modelo onde o processo de "endurecimento" magnético é provocado pelo aprisionamento de uma parede de 180° por um plano de "pinning" paralelo ao eixo fácil. Durante o processo de sinterização, eliminamos os defeitos (candidatos a sítios de "pinning") no interior dos cristalitos. No Nd-Fe-B observa-se apenas a formação de outras fases nas regiões intergranulares, o que favorece essa hipótese de aprisionamento de paredes por regiões planas (contornos de grão). A partir desse modelo, a energia de ativação deveria apresentar uma dependência com o campo do tipo $H^{3/2}$ ^[32], o que não corresponde à nossa realidade experimental (observamos um comportamento linear com H). Este tratamento despreza a possibilidade de curvatura da parede. Supondo no entanto que pode haver a formação de uma "bolha" (vide figura 44), a energia de ativação seria dada por^[32]

$$E = 2\pi\gamma\delta^2 \times I(1 - 2H \times M_s / F) \quad (34)$$

onde γ é a energia de parede, δ a largura de parede, F uma constante ligada ao sítio de aprisionamento e I é uma integral numérica que vale 4,929^[32]. Vemos que este modelo apresenta a dependência correta com o campo aplicado, e é interessante notar que temos também uma dependência da energia de ativação com $\gamma\delta^2$. Givord et al mostraram que, experimentalmente, existe uma forte relação entre essas duas grandezas. A insuficiência desse modelo está em que as duas regiões separadas pelo plano de aprisionamento tem os seus respectivos eixos de fácil magnetização orientados na mesma direção. Por outro lado, é interessante notar que na relação (34) Gaunt et al não procuram propor um modelo físico para o mecanismo de "pinning" em si.

O modelo proposto por Gaunt et al pode ter duas interpretações: se olharmos o sistema como um todo, os contornos de grão agem como sítios de "pinning" pois estes vão impedir a propagação da parede dentro da amostra. Por outro lado, se observarmos o

sistema a partir de cada grão individualmente, desconsiderando a influência dos vizinhos, este modelo descreve a energia de ativação necessária para formar uma bolha no contorno do grão, o que poderíamos chamar de nucleação .

Para encerrar esta parte, vimos que as medidas de viscosidade magnética, além de ter um interesse tecnológico evidente (aprendemos a quantificar o processo de envelhecimento magnético de um dispositivo), servem para testar de forma eficiente a validade de modelos que expliquem o fenômeno de histerese em ímãs permanentes. Da relação (34) vemos que o teste desses modelos está subordinado a medidas das constantes de anisotropia, o que no caso do Nd-Fe-B só seria possível se dispuséssemos de campos estáticos de até 10T.

Do ponto de vista de infra-estrutura, ao longo deste trabalho implementamos um "software" de aquisição e tratamento de dados, que vem sendo sistematicamente empregado pelo grupo na caracterização magnética de ímãs permanentes de Tr-Fe-B (Tr = terra-rara). Implantamos um método de determinação do grau de orientação de um ímã macroscópico, a partir da observação da estrutura de domínios. Como vimos ao longo deste texto, alguns aperfeiçoamentos, nos processos de medida de temperatura de amostras acopladas ao MAV, foram implementados. Desenvolvemos também uma montagem experimental, que nos permite medir a magnetização em função do campo aplicado e do tempo, à temperaturas acima da temperatura ambiente.

A partir de medidas de magnetização inicial, constatamos que amostras sinterizadas apresentam, predominantemente, processos de nucleação ou de aprisionamento de paredes pelo contorno de grão. As amostras feitas por resfriamento rápido ("melt-spinning") têm o seu comportamento magnético ditado por sítios de aprisionamento separando regiões fortemente interagentes. Não foi possível, a partir de medidas magnéticas, distinguir entre esses dois mecanismos (nucleação e "pinning" nos contornos de grão). Constatamos através das medidas feitas nas amostras D e E, que as fases não magnéticas presentes nos contornos de grão são de fundamental importância para a coercividade.

A partir das medidas de viscosidade magnética, constatamos que a energia de ativação necessária para a desmagnetização apresenta um comportamento linear com H . Essa dependência não pode ser explicada apenas por um termo de energia magnetostática. Isto significa, que durante o processo de ativação térmica, as paredes não "varrem" apenas volumes de ativação; existem outros processos envolvidos (criação e destruição de paredes, etc.). As medidas de viscosidade magnética são sensíveis à adição de pequenas quantidades de Dy, sendo que qualitativamente, o aumento no valor de S_V para o material com disprósio pode ser explicado, fazendo-se a associação (proposta por Givord *et al*) entre o volume de ativação v e a largura de parede δ .

É importante notar, que a relação (34) tem o mérito de ser capaz de explicar convenientemente o comportamento da energia de ativação (comportamento linear com H e dependência com $\gamma\delta^2$), supondo que o aprisionamento de paredes é feito por planos, uma vez que esses planos podem ser diretamente associados aos contornos de grão. O teste

desse modelo, está no entanto condicionado à obtenção de medidas de $\gamma\delta^2$ em função da temperatura. Isto poderia ser feito a partir de medidas das constantes de anisotropia em função de T .

Para encerrar este trabalho, podemos propor quatro caminhos, que longe de ter a pretensão de esclarecer completamente os mecanismos de coercividade, podem ajudar a cercar o problema. A partir de medidas das constantes de anisotropia em função da temperatura, colhidas da literatura, poderíamos procurar verificar a validade do modelo proposto por Gaunt *et al* (relação (34)). Uma vez que somos capazes de observar a estrutura de domínios por efeito Kerr, seria interessante desenvolver uma montagem que nos permitisse acompanhar a evolução dos domínios com o campo aplicado, e com a temperatura. O terceiro caminho, seria um estudo que visasse obter uma relação entre o processo de nucleação de paredes de domínio e sistemas de dois níveis. Finalmente, um estudo de interfaces entre regiões magneticamente diferentes poderia revelar alguma coisa a respeito de possíveis processos de nucleação e/ou aprisionamento de paredes nos contornos de grão.

-
- [1] S. Chikazumi;
"Physics of Magnetism";
John Wiley & Sons, New York 2ª edição ; (1966)
- [2] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth;
Phil. Trans. Roy. Soc.; A-240 (1948); 599
- [3] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, J.J. Becker;
J. Appl. Phys.; 38 (1967); 1001
- [4] Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa;
Appl. Phys. Lett.; 46(3) (1985); 308
- [5] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton;
J. Appl. Phys.; 55(6) (1984); 2078
- [6] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura;
J. Appl. Phys.; 55(6) (1984); 2083
- [7] Valquíria Villas Boas Gomes;
FAPESP 85/2798-8
- [8] J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton;
Phys. Rev.; B Vo. 29, 7 (1984); 4176
- [9] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, S. Hirose;
J. Appl. Phys.; 57(1) (1985); 4094
- [10] U.S. Ram, P. Gaunt;
J. Appl. Phys.; 54(5) (1983); 2872

- [11] W.Sucksmith, J.E. Thomson;
Proc.R.Soc.London; A225 (1954); 362
- [12] K.D.Durst, H.Kronmüller;
J.Magn.Magn.Mat.; 59 (1986); 86
- [13] A.Herpin;
"Théorie du Magnétisme";
Institut National des Sciences et Techniques nucléaires, Saclay; (1968)
- [14] L.Landau, E.Lifshitz;
Phys.Z.Sowjet; 8 (1935); 153
- [15] E.Lifshitz;
J.Phys.U.S.S.R.; 8 (1944); 337
- [16] W.Andrã;
Ann.Phys.Lps.; 19 (1956); 10
- [17] B.D.Culity;
"Introduction to Magnetic Materials";
Addison-Wesley Pub.Co., Inc., Menlo Park; (1972)
- [18] F.J.G.Landgraf, F.P.Missell;
Anais 7º CBECIMAT; UFSC; Florianópolis (1986); 111
- [19] F.P.Missell, S.A.Romero, J.C.Martínez, A.C.Neiva,
F.J.G.Landgraf, D.Rodrigues;
1º Seminário de Materiais Magnéticos da ABM; São Paulo (1987); 53
- [20] J.J.Becker;
IEEE Trans.Mag.; MAG-12, No.6 (1976); 965
- [21] K.D.Durst, H.Kronmüller, G.Schneider ;
"Magnetic Hardening Mechanisms in Fe-Nd-B Type Permanent Magnets";
a ser publicado

- [22] M.Kersten;
"Probleme der technischen Magnetisierungskurve";
Berlin; (1938)
- [23] G.Schneider,E.Henig,H.Stadelmaier,G.Petzow;
"The Phase Diagram of Fe-Nd-B and the Optimization of the Microstructure
of Sintered Magnets";
5th International Symposium on Anisotropy
and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG,
September 3; (1987)
- [24] H.Zilstra;
J.Appl.Phys.; Vol.41,12 (1970); 488
- [25] D.Givord,P.Tenaud,T.Viadien;
Conc.Europ.Act.Magn.; 6 (1987); 4
- [26] K.Durst;
Tese Dr.rev.nat. (Universität Stuttgart), 1986
- [27] W.S.Dorn,D.D.McCracken ;
"Cálculo Numérico com Estudos de Casos em FORTRAN IV";
Editora Campus, R.de Janeiro; (1978)
- [28] G.Herser,W.Fernengel,E.Adler;
J.Magn.Magn.Mat.; 58 (1986); 48
- [29] S.R.Trout,C.D.Graham Jr;
IEEE Trans.Mag.; MAG-12,No 6 (1976); 1015
- [30] E.Duran;
"Magnétostatique";
Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris; (1968)
- [31] L.Néel;
J.de Phys.Rad.; 12 (1951); 339
- [32] P.Gaunt,C.K.Mylvaganam;

- Phil.Mag.; B Vo39, No4(1979); 313
- [33] U.S.Ram, D.Ng, P.Gaunt;
J.Magn.Magn.Mat.; 50 (1985); 193
- [34] D.Givord, P.Tenand, T.Viadieu;
"Coercivity Mechanisms in Ferrite and Rare Earth-Transition Metal Sintered Magnets (SmCo₅, Nd-Fe-B)";
a ser publicado
- [35] R.Street, J.C.Wooloy;
Proc.Phys.Soc.; A62 (1949); 562
- [36] L.Néel;
Ann.Géophys.; 5,99 (1949); 136
- [37] D.J.Dunlop;
Rev.Geophys.Space Phys.; Vo11No4 (1973); 855
- [38] J.J.Préjean, J.Souletie;
J.Physique; 41 (1980); 1335
- [39] J.J.Préjean;
comunicação particular
- [40] J.Souletie;
"Hysteresis and After-Effect in Massive Substances from Spin Glasses to the Sand-Hill";
a ser publicado
- [41] C.K.Mylvaganam, P.Gaunt;
Phil.Mag.; B.Vo34No5 (1981); 581
- [42] D.Givord, C.Heiden, A.Hoehler, P.Tenand, T.Viadieu, K.Zeibig;
"Dependence of the Coercive Field and Magnetic Viscosity Coefficient in Nd-Fe-B Magnets on the Magnetic History of the Sample";
5th International Symposium on Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, September 3; (1987)

- [43] D.Givord, A.Lienard, P.Tenaud, T.Viadieu;
J.Magn.Magn.Mat.; 76 (1987); L281
- [44] M.Sagawa, S.Fujimura, H.Yamamoto, H.Matsuura, K.Hiraga;
IEEE Trans.Mag.; Mag-20 (1984); 1584
- [45] 1° Relatório Semestral do Projeto;
"Ímãs Permanentes Isotrópicos de Nd-Fe-B";
PADCT 2496/85; (Agosto-86 a Janeiro-87)
- [46] W.Rodewald;
"Magnetic Properties of Nd_{15-x}Dy_xFe₇₇B₈ Alloys";
Eighth International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications
Dayton, USA - May 1985; (737)
- [47] J.A.Osborn;
Phys.Rev.; Vol.67 No11&12 (1945); 351