

MODELAMENTO DA CURVA DE HISTERESE EM ÍMÃS AGLOMERADOS NANOCRISTALINOS NdFeB¹

Fernanda Aparecida Sampaio da Silva²
Suzilene Real Janasi³
Bruno Ferreira Antunes³
Gilberto Vicente Concílio³
Daniel Rodrigues³
Marcos Flavio de Campos⁴

Resumo

Ímãs aglomerados NdFeB foram produzidos com pó MPQB+ da MagneQuench. Os ímãs foram compactados com pressões entre 600 a 900 MPa. Análise microestrutural por difração de raios-x com Rietveld demonstrou que os ímãs são isotrópicos, nanocristalinos e apresentam apenas a fase Nd₂(Fe,Co)₁₄B. Curvas de histerese foram medidas em magnetômetro de amostras vibrante e em histeresígrafo. Curvas de histerese foram modeladas com o modelo Stoner-Wohlfarth puro (2 parâmetros de ajuste) e com o modelo SW-CLC (3 parâmetros de ajuste).

Palavras-chave: NdFeB; Ímãs aglomerados; Histerese; Rietveld.

MODELLING OF THE HYSTERESIS CURVE IN NANOCRYSTALLINE NdFeB BONDED MAGNETS

Abstract

NdFeB Bonded Magnets were produced with MQPB+ powder of MagneQuench. The magnets were compacted with pressures between 600 to 900 MPa. Microstructural analysis by X-ray Diffraction and Rietveld revealed that the magnets are isotropic, nanocrystalline and single phase Nd₂(Fe,Co)₁₄B. Hysteresis curves were measured in vibrating sample magnetometer and in hysteresigraph. The hysteresis curves were modeled with the pure Stoner-Wohlfarth model (two adjusting parameters) and with the SW-CLC model (three adjusting parameters).

Key words: NdFeB; bonded magnets, hysteresis, Rietveld.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestranda, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda RJ

³ Pesquisador, IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo SP.

⁴ Professor, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda RJ (mcampos@metal.eeimvr.uff.br)

1 INTRODUÇÃO

O modelamento de curvas de histerese é importante para ampliar o conhecimento sobre a relação entre microestrutura e propriedades magnéticas. Através de modelos podemos inferir características da microestrutura do material diretamente a partir da curva de histerese.

Para o modelamento de curvas de histerese, 3 modelos são mais amplamente utilizados: i) Preisach, ii) Jiles-Atherton e iii) Stoner-Wohlfarth (SW). Os modelos de Preisach e Jiles-Atherton são puramente fenomenológicos. O modelo de Preisach redesenha a curva de histerese, transformando-a em uma distribuição chamada distribuição de Preisach, ausente de significado físico. Alguns dos 5 parâmetros do modelo de Jiles-Atherton podem ser diretamente correlacionados com a microestrutura, por exemplo um desses 5 parâmetros representa diretamente o campo coercivo,⁽¹⁾ mas isso é um ajuste meramente fenomenológico. Uma exposição do modelo de Preisach pode ser encontrada em Mayergoyz⁽²⁾ e principalmente na primeira edição de Chikazumi.⁽³⁾ Especialmente na descrição de Chikazumi⁽³⁾ fica evidente a natureza fenomenológica (sem bases físicas) do modelo de Preisach. O modelo de Jiles-Atherton é explicado por Jiles.⁽⁴⁾

Por outro lado, o modelo Stoner Wohlfarth⁽⁵⁾ realmente descreve um fenômeno físico: rotação coerente em partículas Monodomínio. O modelo SW é o mais adequado para aplicar em ímãs permanentes, materiais que em geral tem tamanho de grão pequeno, próximo ao do tamanho de partícula monodomínio. Portanto, o modelo SW é o mais apropriado para extrair informações microestruturais a partir da curva de histerese em ímãs permanentes.

Neste trabalho será descrita a aplicação do modelo SW para um ímã aglomerado do tipo Nd-Fe-B produzido com pó MQPB+ (MagneQuench).

2 TEORIA

A Figura 1 consiste no modelo SW, e foi construída a partir da relação estabelecida entre o ângulo α , o campo aplicado e o ângulo θ , ou seja, à medida que o campo normalizado varia ocorre, conseqüentemente, a variação do ângulo θ em relação à α . As equações utilizadas foram:⁽⁶⁾

$$\text{Sen}\theta \text{Cos}\theta - h \text{Sen}(\alpha - \theta) = 0 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$m = \text{Cos}(\alpha - \theta) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{Tan}^3 \theta_c = -\text{Tan} \alpha \quad (\text{Eq. 3})$$

$$h_c^2 = 1 - \frac{3}{4} \text{Sen}^2(2\theta_c) \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo: α = ângulo entre a magnetização de saturação e o eixo de fácil magnetização; θ = ângulo entre o campo aplicado e o eixo de fácil magnetização; h = campo normalizado; m = magnetização normalizada; θ_c = ângulo crítico; h_c = campo crítico normalizado.

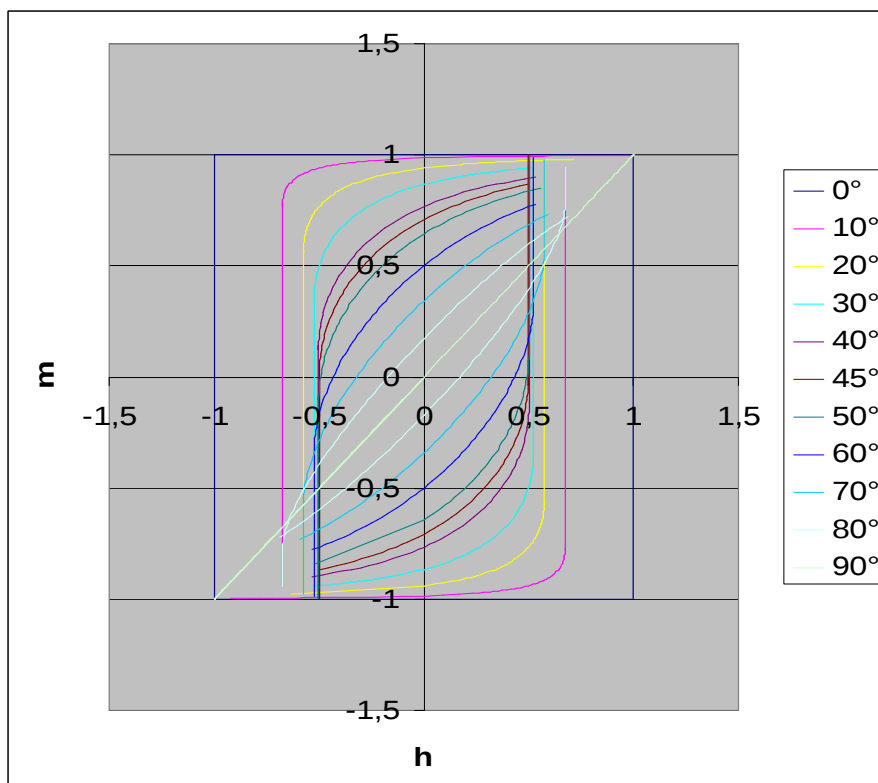


Figura 1. Modelo de Stoner-Wohlfarth para vários ângulos α , de 0 a 90°.

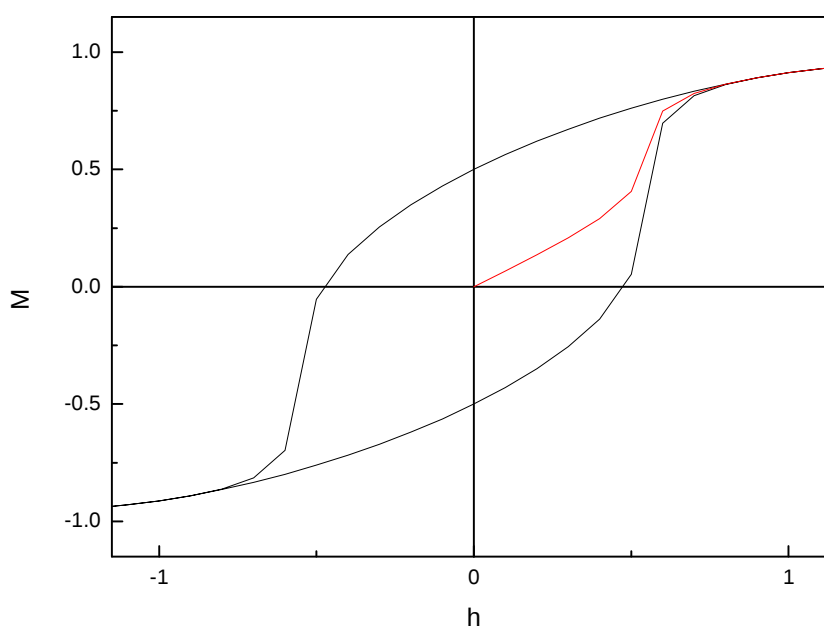


Figura 2. Modelo de Stoner-Wohlfarth para material isotrópico. A curva de magnetização inicial também é apresentada (em vermelho).

A Figura 2 mostra o resultado previsto pelo modelo Stoner-Wohlfarth para material isotrópico, o que é obtido pela média das várias curvas mostradas na Figura 1.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração de ímãs aglomerados com material polimérico, o material utilizado foi o pó MQPB+ da MagneQuench, de composição NdFeCoB, ver mais detalhes em: http://www.amr-ltd.com/assets/download/MQP-B+-10118-070_v2.3.pdf. Esse pó é fornecido recoberto com polímero. Os pós foram compactados com pressão entre 600 MPa e 900 MPa. Depois foram submetidos a cura ($\sim 190^{\circ}\text{C}$) durante oito horas.

Micrografias foram obtidas no Microscópio Eletrônico de varredura no IPT. Espectros de Difração de Raios X foram obtidos em Difratorômetro Shimadzu 6000, radiação Cr-K α no LMMC-IPT. Análise Rietveld foi feita com software Topas Academic 4.1. Medidas magnéticas foram realizadas em Histeresígrafo, KJS Associates, o qual foi adaptado por Marcelo Lancarotte (IFUSP) para atuar também como Magnetômetro de Amostra Vibrante.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados de Difração de raios-X e de análise Rietveld para as amostras na forma de pó como recebido e compactada a 700 MPa.

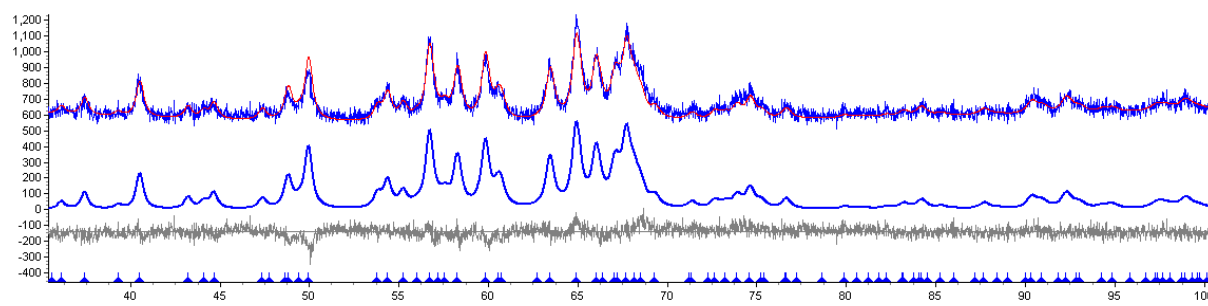


Figura 3. Análise Rietveld para o pó MPQB+, antes de qualquer compactação. O ajuste Rietveld é apresentado em vermelho (acima), sobreposto aos resultados experimentais. O ajuste Rietveld é novamente apresentado em azul (abaixo), isoladamente, para facilitar comparação. Radiação Cr-K α . A análise Rietveld confirma que a amostra é isotrópica, com a presença apenas de uma única fase Nd₂(Fe,Co)₁₄B (outras fases podem estar presentes em fração volumétrica da ordem de 1% ou menos). O ajuste Lorentziano indica tamanho de cristalito em torno de 30 nm.

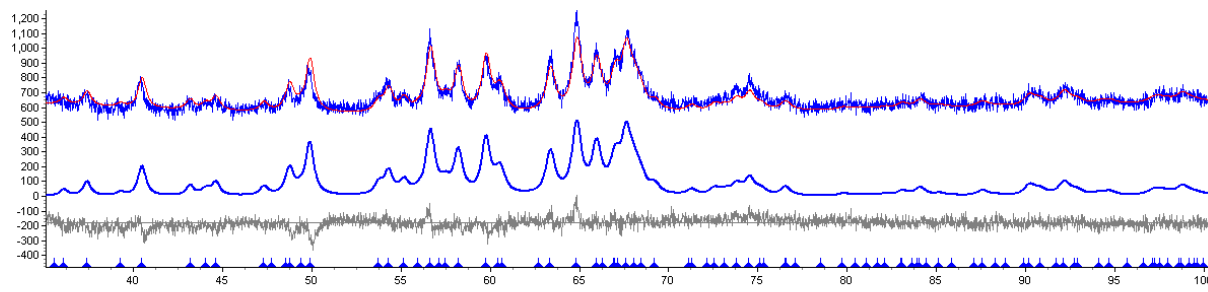


Figura 4 . Análise Rietveld para amostra compactada a 700 MPa. O ajuste Rietveld é apresentado em vermelho (acima), sobreposto aos resultados experimentais. O ajuste Rietveld é novamente apresentado em azul (abaixo), separadamente, para facilitar comparação. Radiação Cr-K α . A análise mostra que a amostra é isotrópica, tendo apenas a fase Nd₂(Fe,Co)₁₄B.

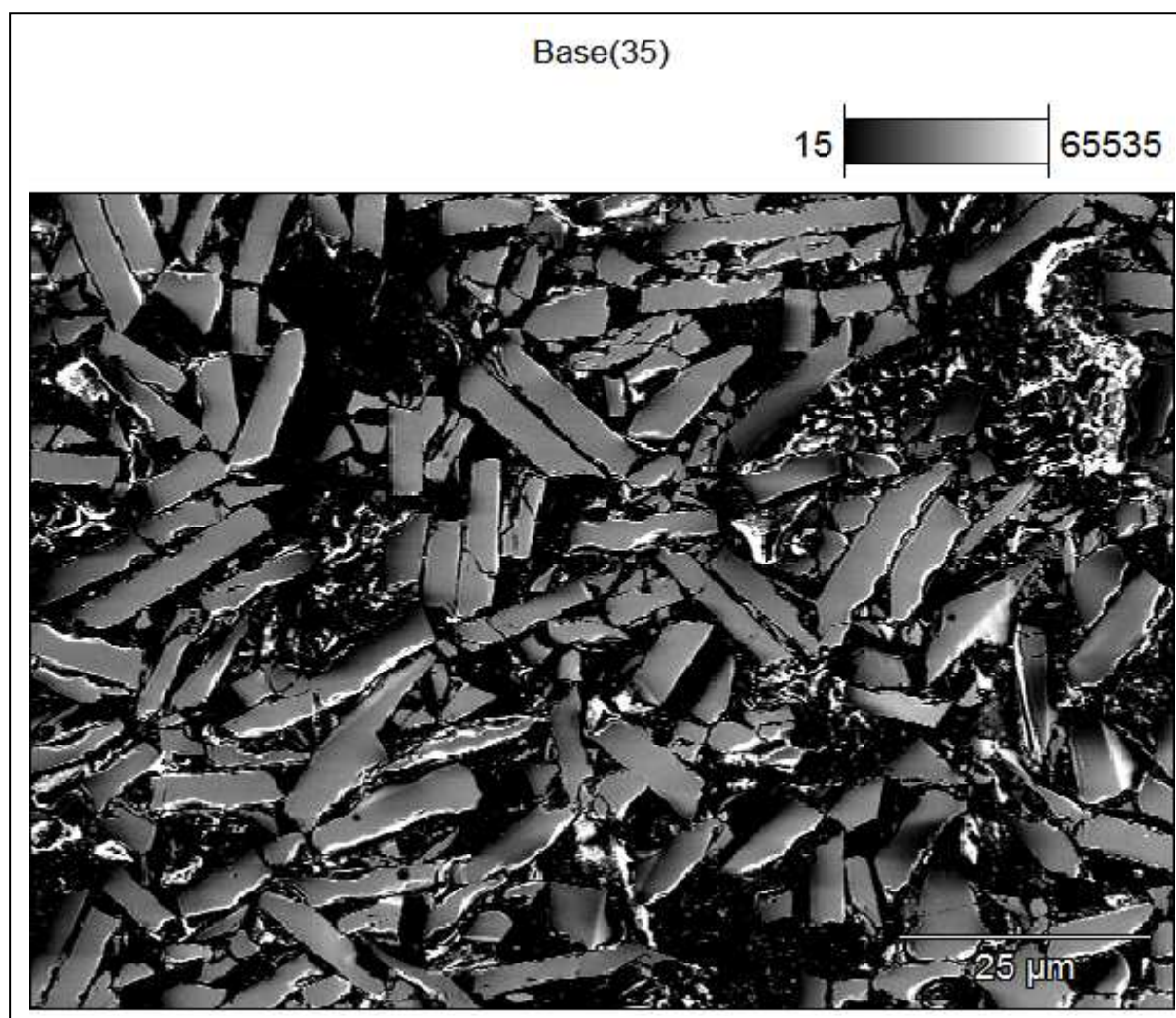


Figura 5. Microestrutura de ímã aglomerado compactado com 900 MPa. Tensão = 15 kV. A análise química EDS revelou a seguinte proporção relativa dos elementos: 81.3%Fe-4.3%Co -13.9%Nd. Boro é elemento leve, sendo difícil de detectar nesse tipo de análise.

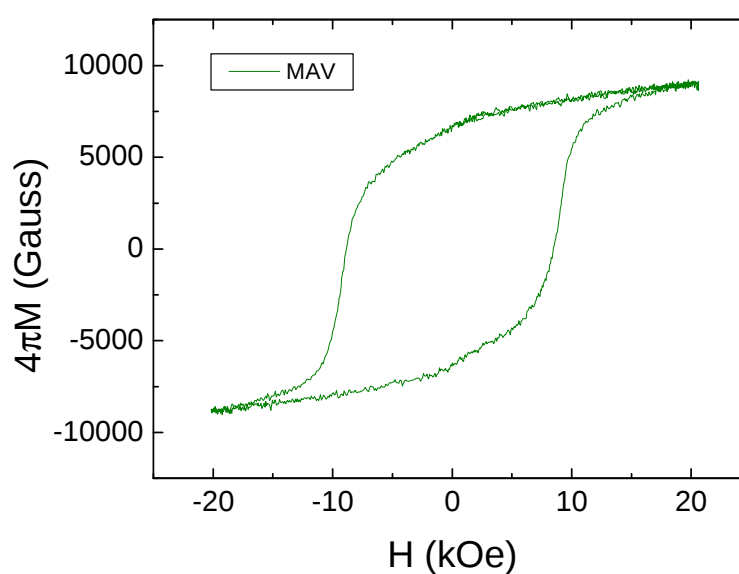


Figura 6. Curva de histerese para a amostra compactada a 600 MPa. Medida feita em MAV (Magnetômetro de amostra vibrante)

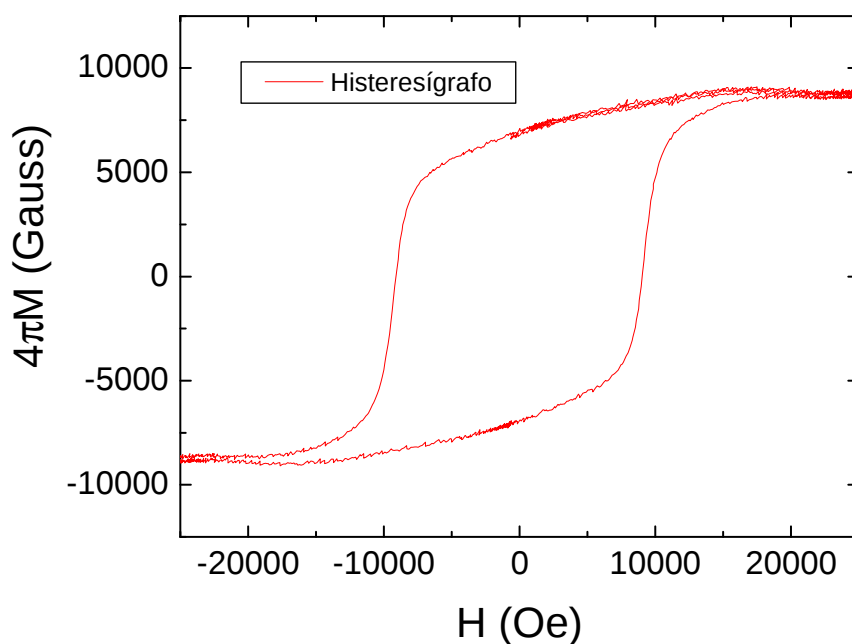


Figura 7. Curva de histerese para a amostra compactada a 600 MPa. Medida feita em histeresígrafo. Amostra cilíndrica com altura 1.147 cm e raio 0.567 cm. Densidade = 5.83 g/cm³.

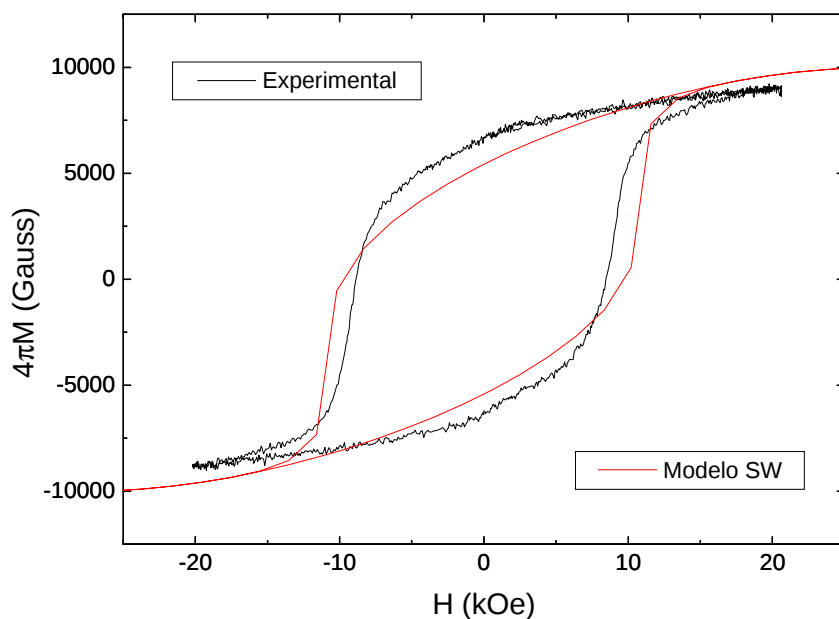


Figura 8. Ajuste Stoner Wohlfarth (SW) para amostra compactada a 600 MPa. Adotou-se correção para campo desmagnetizante $N=0.05$. Pressão 600 MPa, $d=5.83$ g/cm³. Apenas 2 parâmetros de ajuste foram utilizados, um relacionado a campo de anisotropia e coercividade e outro relacionado a magnetização de saturação. O parâmetro de ajuste h utilizado foi $h=20$ kOe

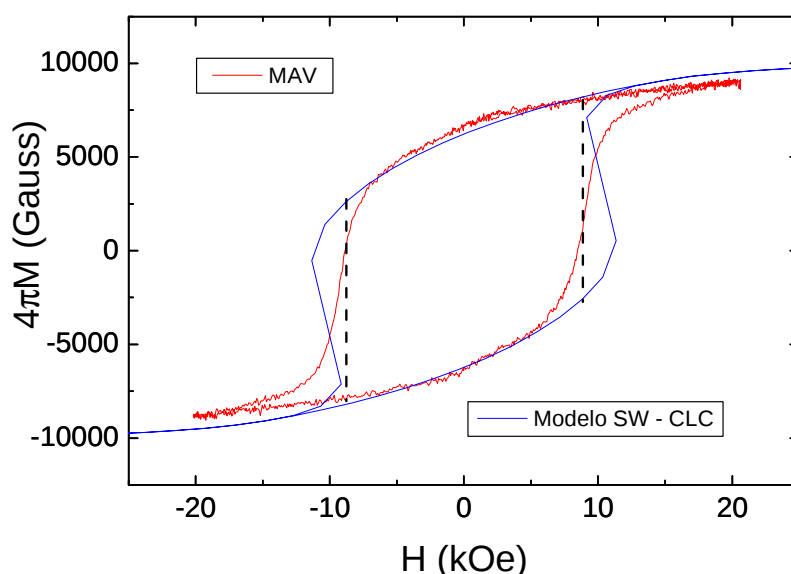


Figura 9. Ajuste (SW-CLC) para amostra compactada a 600 MPa. Apenas 3 parâmetros de ajuste foram utilizados, um relacionado a campo de anisotropia e coercividade, outro relacionado a magnetização de saturação e um terceiro $1/d=0.3$, com o significado físico de “campo desmagnetizante invertido”, que representa interação entre partículas. A reta (tracejado em preto) representa o “switching field” do modelo SW-CLC o qual pode ser identificado como campo coercivo.

O ajuste Rietveld (Figuras 3 e 4) indica que o material na forma de pó apresenta tamanho de cristalito muito pequeno (~ 30 nm). Ambos os efeitos, microdeformação (*microstrain*) e pequeno tamanho de partícula, provocam alargamento de pico de difração, e fica difícil quantificar com precisão a deformação imposta, mas é perceptível um leve alargamento dos picos de difração nas amostras compactadas.

A análise por Difração de Raios X (Figuras 3 e 4) indica que se trata de apenas fase 2:14:1 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$, sem presença de Fe- α e amostra perfeitamente isotrópica. Os dados de Difração de raios-x indicam tamanho de partícula nanocristalino, o que é compatível com a microestrutura apresentada na Figura 5. O ideal seria realizar microscopia eletrônica de transmissão para identificar o tamanho de partícula nanocristalino.

O modelo Stoner-Wohlfarth prevê para material isotrópico que a remanência é a metade da magnetização de saturação (Figura 2). No entanto, as Figuras 6, 7 e 8 mostram que a remanência está um pouco acima da metade de saturação. Efeitos de *Exchange-coupling* podem levar a remanência acima da metade, em materiais que tenham Fe- α .⁽⁷⁾ Porém, a ausência de ferro α (Figuras 3 e 4) exclui essa possibilidade.

No ajuste apresentado na Figura 8, adotou-se $N=0.05$ como correção para o campo desmagnetizante (as amostras usadas no MAV foram agulhas com dimensões $5 \times 1 \times 1$ mm). O ajuste SW “puro” (Figura 8) está longe de ser perfeito e existem algumas possibilidades para explicação: i) Talvez existam nanocristais com tamanho acima do tamanho de partícula monodomínio, que é $0.3 \mu\text{m}$ para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; ⁽⁸⁾ ii) Os nanocristais talvez tenham formato diferente do esférico, gerando anisotropia de forma. iii) É possível que o campo aplicado para a magnetização foi insuficiente para a saturação magnética.

Caso a hipótese (iii) não se verifique, existe a possibilidade de ajuste pelo modelo SW-CLC.⁽⁹⁻¹¹⁾ Na verdade esse modelo SW-CLC parece ser adequado em uma mais ampla variedade de casos.

A modificação CLC é simplesmente:

$$h_{CLC} = h_{SW} + (1/d) m \quad (\text{Eq. 5})$$

onde m é a magnetização normalizada, sendo o mesmo m apresentado na figura 2.

Da mesma maneira, h_{SW} é o h apresentado na Figura 2.

A Figura 9 mostra o ajuste no caso SW-CLC, com parâmetros $h=20$ kOe e $1/d=0.3$. Aqui, o fator $1/d$ tem o significado de campo desmagnetizante inverso, e representa a magnitude das interações entre partículas. Quando o *switching field* é atingido, a magnetização reverte. Por isso a curva em azul (figura 9) não representa o inteiro ciclo de histerese; na verdade é como se a curva em azul sofresse um “truncamento” ao atingir o *switching field* denotado pelas retas tracejadas (em preto), as quais são paralelas ao eixo das ordenadas.

No presente estudo foram modelados os dados obtidos no MAV. No histeresígrafo (Figura 7) o 1º e 3º ficam distorcidos, o que dificulta a estimativa principalmente da magnetização de saturação. Além disso, no MAV é mais confiável a correção de efeitos de campo desmagnetizante, desde que a amostra tenha o formato de agulhas, o que minimiza este efeito. Em trabalhos futuros deveremos abordar a situação exemplificada na Figura 7, modelando medidas feitas em histeresígrafos.

Os resultados mostram que o material estudado comporta-se próximo ao previsto pelo modelo Stoner-Wohlfarth, sendo que com um ajuste do tipo SW-CLC é possível modelar a maior parte da curva de histerese (da saturação no 1º quadrante até o campo coercivo do 2º quadrante) (da saturação no 3º quadrante até o campo coercivo do 4º quadrante) (Figura 9).

Existe uma clara vantagem do modelo SW-CLC⁽¹¹⁾ em relação ao modelo Jiles-Atherton,⁽¹⁾ pois o modelo Jiles-Atherton necessita de 5 parâmetros de ajuste, os quais são desprovidos de significado físico. É evidente que aumentando o número de parâmetros de ajuste fica mais fácil ajustar curvas experimentais. Portanto, um ajuste com menos parâmetros sempre é mais difícil.

5 CONCLUSÕES

A caracterização microestrutural indica que o pó utilizado é nanocristalino, monofásico ($\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$) e isotrópico.

Para ajuste do tipo Stoner-Wohlfarth, medidas feitas em histeresígrafo são menos apropriadas do que as feitas em MAV (Magnetômetro de Amostra Vibrante), pois o 1º e 3º quadrantes da curva de histerese são distorcidos.

É possível modelar as curvas de histerese obtidas com um modelo do tipo SW-CLC, o qual tem apenas 3 parâmetros de ajuste, todos eles com claro significado físico.

Agradecimentos

Ao Dr Bernd Grieb (MagneQuench), pelas amostras de pó MQPB+. MF de Campos e SR Janasi agradecem ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. L. H. Lewis, J. Gao, D. C. Jiles, and D. O. Welch Modeling of permanent magnets: Interpretation of parameters obtained from the Jiles–Atherton hysteresis model J. Appl. Phys. 79, 6470 (1996).
2. I. D. Mayergoyz. Mathematical Models of Hysteresis. Springer-Verlag, New York, 1991.

- 3 S. Chikazumi. Physics of Ferromagnetism. John Wiley. 1964. Reprinted: Robert Krieger, Florida, 1978.
- 4 D. C. Jiles. Introduction to magnetism and Magnetic Materials. Chapman & Hall, London, 1991.
- 5 E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Nature (London) 160, 650 (1947).
- 6 B. D. Cullity; C. D. Graham Jr Introduction to Magnetic Materials. Wiley-IEEE Press; 2nd edition (December 10, 2008)
- 7 E. F. Kneller and R. Hawig, The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets, IEEE Trans. Magn. 27 (4) (1991), p. 3588-3600.
- 8 J.D. Livingston, J. Appl. Phys. 57 (1985), p. 4137.
- 9 R. William McCallum. Determination of the saturation magnetization, anisotropy field, mean field interaction, and switching field distribution for nanocrystalline hard magnets. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 292 (2005) 135–142
- 10 R. William McCallum The requirements for hysteresis in the recoil loop of an exchange-coupled permanent magnet. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 299 (2006) 472–479
- 11 E. Callen, Y. J. Liu, J. R. Cullen. Physical Review B **16** (1977) 263.