UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

ANISOTROPIAS INDUZIDAS EM LIGAS FERROMAGNÉTICAS AMORFAS

SBI-IFUSP

305M810T1749

ANTONIO DOMINGUES DOS SANTOS

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

TRABALHO FINANCIADO POR

BID/USP, CNPq, FAPESP, FINEP

SÃO PAULO

1991

Handwritten signatures and initials:
FPM
G. F. A.
W. A.
M. J. A.

1538.44
S237a

5
e.1

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

ANISOTROPIAS INDUZIDAS EM LIGAS FERROMAGNÉTICAS AMORFAS

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Santos, Antonio Domingues dos
Anisotropias induzidas em ligas ferro-
magnéticas amorfas. São Paulo, 1991.

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

Área de Concentração: Física do Estado
Sólido

Orientador: Prof. Dr. Frank P. Missel

Unitermos: 1. Ferromagnetismo; 2. Ligas
amorfas; 3. Anisotropia induzida; 4. Rela-
xação estrutural.

USP/IF/SBI - 54/91

100-443887-100

[illegible] $\hat{A}$

ALICE, PEDRO e JULIA

Este é para mim, um período de forte evolução pessoal e as pessoas deste laboratório têm participado com maior ou menor intensidade, deste processo. Cada um a sua maneira.

Frank, Guina, Renato, Marcelo, Luisa, Val, Virginia, Augusto, Sergio, Rodolfo, Iran, Paulo, Marcos, Mauricio, Taeko, Stella, Marilia, Suelene, Rui, Fernando e "pessoal do IPT", . . .

será que eu me esqueci de alguém?

Grato a todos,

Toninho

P.S.: No mestrado foi mais fácil listar os frequentadores!!!

Apresentaremos uma série de estudos realizados sobre o tema anisotropias magnéticas induzidas (K_{ind}) em ligas amorfas. Foram usados vários tipos de tratamentos térmico, com o objetivo de obtermos uma visão ampla do assunto.

O análise teórica dos dados de K_{ind} e de "after-effect" magnético (MAE) foi feita com um modelo baseado em sistemas de dois níveis (TLS). A partir da análise dos dados experimentais obtém-se um largo espectro de energias de ativação. Estas energias estão relacionadas aos tempos de relaxação, através da equação de Arrhenius: $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, onde o pré-fator τ_0 é da ordem do inverso da frequência de Debye.

Construiu-se um forno para tratamentos térmicos em ligas amorfas, que opera em um eletroímã de 6 kOe e desenvolveu-se os programas para análise de dados experimentais. Essas facilidades, associadas ao traçador de curvas de histerese, permitiram os seguintes estudos de anisotropias induzidas em ligas amorfas ferromagnéticas:

1. Estudo da cinética de indução de anisotropia por tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 190 a 250°C, para fitas amorfas "as cast" de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Com o modelo TLS pode-se obter o espectro de energias de ativação, que se apresentou na faixa de energia de 1.50 a 1.85eV, com $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-13}$ s.
2. Realizou-se também o estudo da indução de anisotropia na presença de um campo magnético de 5 kOe, para amostras pré-tratadas a 400°C por 10 minutos. Estas são de composição $Co_{77-X}Mn_XSi_{14}B_9$, com $X=2$ e 6 e foram submetidas a tratamentos isotérmicos a temperaturas entre 240 e 325°C. Neste caso pode-se verificar que para as duas composições o pré-fator é maior ($\approx 10^{-8}$ s). Quanto ao espectro de energias de ativação, em ambos os

casos, apresenta-se na faixa de energias de 1.10 a 1.55 eV.

3. Outro experimento, neste caso com amostras de composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ consistiu na aplicação, à temperatura ambiente, de tensão mecânica (≈ 800 MPa) na fita, enquanto se monitorava a energia de anisotropia magnética. Pudemos então observar uma variação continua dessa propriedade e posteriormente uma recuperação completa da condição inicial, com a remoção da tensão aplicada, mostrando um processo de caráter anelástico.

Procuramos estudar os efeitos de tensões mecânicas sobre as propriedades magnéticas de amostras com composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$. Duas linhas de trabalho foram adotadas:

4) Numa olhou-se para a anisotropia induzida em amostras pré-tratadas, quando submetidas a tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 200 a 400°C, sob tensão mecânica de ~ 500 MPa e posteriormente na ausência de tensão. A partir desses ensaios foi possível se separar uma componente plástica e outra anelástica na anisotropia induzida.

5) Noutra, obteve-se o comportamento do MAE, para amostras com e sem tensão mecânica aplicada, no intervalo de 300 a 500 K. Os resultados obtidos demonstram a não existência de efeitos plásticos ou anelásticos nas energias de ativação dos processos envolvidos no "after-effect". Por outro lado verificamos uma grande alteração na intensidade do MAE, devido à tensão.

ABSTRACT

In this thesis we will present a series of studies related to induced magnetic anisotropies (K_{ind}) in amorphous alloys. In order to get a more general view of this theme, we used several different kinds of annealings.

The theoretical analysis of the data of K_{ind} and magnetic after-effect (MAE) was performed using a model based on two-level systems (TLS). From the analysis of the experimental data we get a large activation energy spectrum. These energies are related to the relaxation times, through the Arrhenius expression: $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, where the pre-factor τ_0 is of the order of the inverse of the Debye frequency.

We constructed a furnace for thermal annealing of the amorphous alloys, which operates within an electromagnet producing 6 kOe. We also wrote the computer programs for the analysis of the experimental data. These facilities, together with the hysteresis loop tracer permitted the followings studies of the induced anisotropies in amorphous alloys:

- 1) A study of the kinetics of the induced anisotropy by annealing in the temperature range from 190 to 250°C, in as cast amorphous ribbons of composition $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. Using the TLS model we obtained the activation energy spectrum. It presents two peaks in the energy range from 1.50 to 1.85 eV and a pre-factor $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-13}$ s.
- 2) Using a 5 kOe magnetic field we studied the effects of a field annealing treatment in samples pre-annealed at 400°C for 10 minutes. The isothermal annealings were made in $\text{Co}_{77-X}\text{Mn}_X\text{Si}_{14}\text{B}_9$, with $X = 2$ and 6, in the temperature range from 240 to 325°C. In this case we observed for these two compositions a larger pre-factor ($\sim 10^{-8}$ s) than before. The activation-energy spectra, for the both composition, are found in the energy range from 1.10

to 1.55eV.

3) Another experiment was done using samples of $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$. We applied a tensile stress ($\sim 800\text{MPa}$) to the ribbon and measured the magnetic anisotropy energy. We observed a continuous variation of this energy and, after removal of the stress, the sample recuperated its initial condition, showing a process characteristically anelastic.

We studied the effects of mechanic stress on the magnetic properties of samples of composition $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$. We worked in two directions:

4) We studied the induced anisotropy in pre-annealed samples, submitted to annealing in the range from 200 to 400°C , under a tensile stress of $\sim 500\text{MPa}$ and without applied stress. From these results we can separate a plastic and an anelastic component in the induced anisotropy.

5) In other, we studied the behavior of the MAE, for samples with and without applied tensile stress, in the range from 300 to 500 K. The results obtained show neither plastic nor anelastic effects on the activation energies of the processes involved in the MAE. On the other hand we can see a strong alteration in the intensity of the MAE, due the stress.

I.	INTRODUÇÃO	1
II.	TEORIA	18
II.1	MODELO DE DOIS NÍVEIS	18
II.2	MODELO DE DOIS NÍVEIS APLICADO AO MAE	25
II.3	MODELO DE DOIS NÍVEIS PARA K_{ind}	29
III.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	35
III.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
III.2	ANISOTROPIAS INDUZIDAS	38
III.2.1	MEDIDAS NO IFUSP	39
III.2.1.1	FORNO PARA TRATAMENTO TÉRMICO	39
III.2.1.2	TRAÇADOR DE CURVAS DE HISTERESE	44
III.2.2	MEDIDAS NO MPI	54
III.2.2.1	FORNO PARA TRATAMENTO TÉRMICO SOB TENSÃO	55
III.2.2.2	MEDIDA DA ANISOTROPIA INDUZIDA	57
III.3	"AFTER-EFFECT" MAGNÉTICO	58
III.4	CÁLCULO NUMÉRICO E AJUSTES DOS DADOS	61

IV.	ANISOTROPIAS INDUZIDAS	71
IV.1	TRATAMENTO ISOTÉRMICO, $T_A < T_C$	71
IV.2	TRATAMENTO ISOTÉRMICO EM LIGAS DE Co-Mn	87
IV.2.1	$\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$	87
IV.2.2	$\text{Co}_{71}\text{Mn}_6\text{Si}_{14}\text{B}_9$	95
IV.3	ANISOTROPIAS INDUZIDAS SOB TENSÃO APLICADA	100
IV.3.1	À TEMPERATURA AMBIENTE	100
IV.3.2	À ALTA TEMPERATURA	104
V.	"AFTER-EFFECT" MAGNÉTICO	108
VI.	CONCLUSÕES	118
	REFERÊNCIAS	121
	ANEXO	125

I. INTRODUÇÃO

Ligas ferromagnéticas amorfas na forma de fitas tiveram o seu aparecimento enquanto material de pesquisa em laboratórios científicos¹ no final da década de 60. Posteriormente, a produção em escala industrial foi iniciada na segunda metade dos anos 70.

As fitas são produzidas utilizando-se a técnica de *melt-spinning*², esquematizada na figura 1. Esta consiste em se ejetar a liga fundente de um cadinho sobre a superfície polida de uma roda de cobre girando a alta rotação. No estágio atual de desenvolvimento, através deste processo são produzidas fitas amorfas de até quilômetros de comprimento, larguras ajustáveis entre décimos de milímetro e dezenas de centímetros e espessuras entre 10 e 60 μm .

Inicialmente estas fitas eram produzidas à base de ferro e visavam a substituição do Fe-Si no núcleo de transformadores elétricos. Esta aplicação se mostrou viável comercialmente e hoje grande parte das 20.000 t/ano de ligas amorfas produzidas pela Allied-Signal são ligas de Fe. Além disso passou-se a produção e estudo de ligas à base de cobalto, visando aplicações em escala menor³, como cabeças magnéticas de video, magnetômetros, sensores, transdutores e blindagens magnéticas. Em todos esses casos, excelentes propriedades magnéticas são requisitos fundamen-

FIGURA 1:
Desenho esquemático do
"melt-spinner".

tais e as fitas amorfas têm se mostrado a altura dessas necessidades, particularmente aquelas fitas com baixa magnetostricção e portanto com alta permeabilidade magnética e baixo campo coercivo. Estas propriedades aliadas a maior resistividade elétrica dos amorfos, o que significa menores perdas devido as correntes elétricas induzidas, propiciam também a possibilidade de uso em aplicações que envolvem alta frequência⁴.

No Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), o estudo de ligas amorfas começou em 1983 com a construção de um *melt-spinner* (MS1) que permitia a produção de fitas amorfas de ~1mm de largura. Posteriormente em 1985, um segundo *melt-spinner* (MS2) entrou em operação. Contando com um forno de indução com controle de potência, controle eletrônico de temperatura e utilizando cadinhos com orifícios retangulares, o MS2 tem produzido fitas amorfas com larguras de até 12mm. Esse

processo de desenvolvimento culminou com a transferência da tecnologia de produção de fitas amorfas a ACESITA - Companhia de Aços Especiais Itabira.

Ao lado desses aspectos relacionados a questões de caráter tecnológico, as fitas amorfas ferromagnéticas propiciam estudos de magnetismo básico, além de oferecer uma oportunidade de estudar aspectos fundamentais sobre a natureza do estado amorfo.

Um aspecto característico das ligas amorfas é a existência do fenômeno de relaxação estrutural nas suas propriedades eletrônicas, mecânicas e magnéticas. Embora esses efeitos venham sendo estudados por muitos anos, um modelo coerente de relaxação estrutural em ligas amorfas ainda não existe.

Durante a relaxação estrutural, a liga amorfa passa de estados menos estáveis para outros mais estáveis, porém sem deixar de estar num estado metaestável amorfo. Tem sido mostrado por muitos autores⁵⁻⁸ que é possível separar os processos de relaxação estrutural em: reversíveis e irreversíveis. Aqui reversível significa que numa certa mudança de estado termodinâmico as variáveis de estado estão sempre completamente definidas. Dessa maneira a relaxação reversível exige que as barreiras de energia entre os estados de quase-equilíbrio inicial e final, sejam muito menores que as barreiras separando esses mesmos estados do estado de equilíbrio da estrutura cristalina. Como estas condições normalmente predominam nas ligas metálicas amorfas, é possível estudar separadamente os processos de relaxação estrutural reversíveis, eliminando-se a relaxação estrutural irreversível através de tratamentos térmicos convenientes.

É razoável supor que a cinética das mudanças rever-

síveis é profundamente reduzida pelo progresso da relaxação irreversível⁹. Isto é justificado pela suposição de que as relaxações reversíveis estão associadas ao ordenamento químico de curto alcance (CSRO), enquanto as mudanças irreversíveis se devem ao ordenamento topológico de curto alcance (TSRO) ou, em outras palavras, à redução do "volume livre" na amostra. Entretanto as evidências experimentais não têm sido suficientemente conclusivas acerca dessas idéias.

Este trabalho iniciou-se em 1986, com o objetivo de se compreender os processos de indução de anisotropias em ligas ferromagnéticas amorfas. Ao nível de magnetismo básico podemos relacionar os estudos de anisotropias induzidas pelos mais diferentes processos, através de: temperatura¹⁰, tensão mecânica¹¹, campo magnético¹², *flash annealing*¹³, torção mecânica¹⁴, corrente elétrica¹⁵, estabilização de paredes de domínios¹⁶ e laminação a frio¹⁷.

Geralmente tratamentos teóricos¹⁸ se baseiam na idéia proposta por Chikazumi¹⁹ para ligas cristalinas, onde a anisotropia é suposta ser induzida através do ordenamento direcional dos pares atômicos. A hipótese básica é que existe uma interação magnética entre os eixos dos pares atômicos e a direção da magnetização local, tal que os dois tendem a ser paralelos. A origem dessa interação é presumida estar relacionada ao acoplamento spin-órbita. Por exemplo, se for aplicado um campo magnético de saturação a uma amostra a alta temperatura, ocorrerá um processo difusivo até que os eixos dos pares atômicos estejam paralelos a magnetização e ao campo magnético. Dessa maneira, após o resfriamento da amostra, esta ordem direcional permanecerá, definindo uma

nova estrutura de domínios. A anisotropia assim obtida pode ser tomada como uniaxial, sendo sua energia dada por:

$$E = K_u \cdot \text{sen}^2 \theta , \quad \text{I.1}$$

onde: K_u é a constante de anisotropia e θ é o ângulo entre as direções da magnetização e do campo magnético do tratamento térmico.

Um aspecto importante desse modelo é que o elemento determinante na definição da direção do eixo do ordenamento dos pares atômicos é a direção da magnetização local e não a do campo magnético externo. A altas temperaturas, na ausência de campo magnético, temos o desenvolvimento do ordenamento direcional localmente em cada domínio e parede de domínio, levando a uma estabilização da estrutura de domínios presente na amostra. Se após o resfriamento um forte campo magnético for aplicado, removendo as paredes de domínios de seus mínimos locais de energia, estas tenderão a retornar as posições de equilíbrio produzidas pelo tratamento térmico, após a eliminação do campo aplicado.

Na figura 2, temos um esquema representativo extraído da referência 19, mostrando o arranjo atômico bidimensional para uma liga binária $A_{50}B_{50}$, com rede cúbica. Os átomos do tipo A e B são representados pelas bolas pretas e brancas respectivamente. Um arranjo completamente aleatório levaria a existência de um número igual de pares AB e da soma dos pares AA e BB. Em (a) temos uma situação desordenada com 28 pares AA, 30 pares BB e 54 pares AB; em (b) é representado um caso de ordenamento de longo alcance perfeito, com todos os pares de primeiros vizinhos do tipo AB e em (c) temos ordenamento direcional na direção vertical, onde dos 29 pares AA, temos 20 com eixo vertical e 9 horizontal e dos

29 pares BB, 19 têm eixo vertical e 10 horizontal, dando um arranjo magneticamente anisotrópico.

FIGURA 2:
Vários arranjos atômicos
em uma liga 50-50%:
a) liga desordenada.
b) ordem perfeita.
c) ordem direcional.
(ref. 19)

Para uma liga binária cristalina é de se esperar que o máximo ordenamento direcional ocorra para a composição 50-50%, com um arranjo colunar.

Tratamentos teóricos para anisotropias induzidas em fitas amorfas têm adotado o conceito do ordenamento direcional como ponto de partida. Muito embora esta abordagem venha sendo bem sucedida na explicação da maioria dos resultados experimentais, alguns resultados particulares evidenciam o fato que esses modelos não estão fechados e que deve ser dada atenção a compreensão dos processos microscópicos que ocorrem nas amostras. Como exemplo, podemos citar para a série amorfa $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, os resultados obtidos independentemente por Hernando²⁰ e Komatsu²¹ et al., para a dependência composicional respectivamente da energia de

anisotropia anelástica (K_{an}) e do máximo da variação da resistividade elétrica ($\Delta\rho/\rho$). Nestes casos o ponto de máximo ordenamento se deu para $X=0,25$, em contraste portanto com a previsão do modelo de ordenamento direcional.

Esses exemplos põem em evidência que para as fitas amorfas não é possível simplesmente se transcrever os modelos teóricos utilizados no tratamento das propriedades magnéticas das ligas cristalinas. Isso se deve à diferente natureza microscópica do estado amorfo, que necessita ser melhor compreendida. Existem basicamente três diferentes abordagens versando sobre os processos de relaxação estrutural em fitas amorfas:

1. TEMPERATURA EFETIVA^{22,23}

Esta abordagem tem um caráter mais termodinâmico e sua origem está em modelos utilizados para descrever os vidros de óxidos e polímeros. Neste caso o estado de relaxação estrutural é descrito através de uma Temperatura Efetiva (T^*), que seria a temperatura na qual o estado amorfo atual corresponderia à condição de equilíbrio termodinâmico. Quando fixamos uma dada temperatura, estamos definindo o valor da energia cinética média e possíveis configurações de equilíbrio para os átomos. Em um tratamento térmico à outra temperatura (T_a), tenderemos a uma nova configuração de equilíbrio, que será alcançada após um tempo de relaxação [$\tau(T_a)$]. Se após um intervalo de tempo de tratamento térmico superior a $\tau(T_a)$, a amostra for resfriada até a temperatura ambiente, "congelando" a sua estrutura, sua nova configuração será representada pela temperatura efetiva $T^* = T_a$. Se o tempo de tratamento não for suficientemente longo, a temperatura efetiva

final terá um valor intermediário entre o seu valor inicial e T_a .

2. VOLUME LIVRE²⁴⁻²⁶

Na figura 3, extraída da referência 24, temos a dependência do volume específico com a temperatura para sistemas formadores de vidros. Analisando a figura 3a), vemos que se partirmos do líquido a alta temperatura e formos resfriando a amostra, o volume irá se reduzindo até se atingir a temperatura de fusão (T_m), onde haverá uma brusca variação do volume devido ao processo de cristalização do material. Entretanto se a cristalização não ocorrer a taxa de variação do volume permanecerá constante até se atingir a temperatura de vidro (T_g) do material,

FIGURA 3:

Representação esquemática (ref. 24) da variação do volume com a temperatura para: a) vidros, líquidos e cristais e b) vidros formados a diferentes taxas de resfriamento ($R_3 > R_2 > R_1$).

onde a viscosidade sofre um forte aumento, e a amostra passa a se comportar como sólido, "congelando" a estrutura do estado líquido. Na figura 3b), temos o efeito de diferentes taxas de resfriamento sobre o volume específico da amostra e podemos ver que tanto T_g como o volume específico crescem com o aumento da taxa de resfriamento. Para uma dada temperatura T_o , abaixo de T_g , podemos ter diferenças de até 1% no volume específico da amostra, em relação ao volume específico do material cristalino, o que significa fortes diferenças nas propriedades do material amorfo. Essa diferença é chamada de "volume livre" e o processo de relaxação estrutural estaria ligado a sua redução, durante tratamentos térmicos.

3. TENSÕES INTERNAS^{27,28}

Egami propôs que o arranjo estrutural atômico pode ser analisado através de parâmetros estruturais locais, como os níveis de tensões locais. Ele definiu que as variações nos níveis de tensões locais, em relação a um estado amorfo ideal, representariam defeitos estruturais. Ele identificou três tipos de defeitos: de cisalhamento (tipo τ) e flutuações de densidades negativas (tipo n) e positivas (tipo p). Esses defeitos contêm tipicamente de 10 a 20 átomos e extensão espacial menor que 10 Å. Em princípio qualquer perturbação estrutural pode ser descrita por esses parâmetros locais, em termos de dois tipos de rearranjos estruturais:

1. Rearranjos conservativos, onde haveria conservação da distribuição estatística macroscópica dos parâmetros locais. Neste caso a densidade total de defeitos não seria alterada, embora os defeitos individualmente pudessem migrar, alterar sua natureza ou

aniquilar-se.

2. Rearranjos não conservativos, onde a densidade total de defeitos mudaria, através de aniquilação, recombinação ou geração de defeitos.

A relaxação estrutural irreversível seria o caso não conservativo e se caracterizaria pela recombinação de defeitos tipo p e tipo n. A relaxação reversível, caso conservativo, ocorreria através do movimento de defeitos tipo τ .

Embora seja praticamente impossível relacionar mudanças nas propriedades magnéticas com bem estabelecidas mudanças geométricas na estrutura dos vidros metálicos, alguns modelos qualitativos têm sido propostos. Aqueles que têm se destacado como as melhores abordagens no tratamento da evolução das propriedades macroscópicas em função das cinéticas de relaxação e das mudanças estruturais estão baseados em sistemas de dois níveis de energia. Cada um desses sistemas é considerado isolado e pode representar uma mudança em um átomo ou em um grupo deles.

Geralmente a densidade de empacotamento é menor em amorfos que em cristais fcc. Então pode-se supor que o mínimo de potencial ocupado pelos átomos não seja tão profundo como em redes cristalinas. Dessa maneira pequenos rearranjos dos átomos são possíveis através de saltos para espaços vazios em sua vizinhança. As configurações iniciais e finais são separadas por uma barreira de potencial que pode ser transposta através de processos de ativação térmica. Classificamos as transições entre configurações energeticamente quase-equivalentes como processos de relaxação reversíveis, enquanto que transições para configurações mais

estáveis são relacionadas aos processos irreversíveis. Em ligas amorfas existe uma vasta variedade de diferentes configurações possíveis, mas para obter expressões manuseáveis, o modelo de Kronmüller⁶, por exemplo, considera a existência de duas configurações com um desdobramento em dois níveis de energia para cada configuração. Como esses materiais são ferromagnéticos é necessário considerar a energia de interação magnética e isso é feito através de uma energia de anisotropia magnética de caráter uniaxial.

Da desconvolução dos dados experimentais através desse tipo de modelo, obtemos um largo espectro de energias de ativação, que representam os processos de relaxação estrutural. Estas energias estão relacionadas aos tempos de relaxação, através da equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) , \quad \text{I.2}$$

onde o pré-fator τ_0 é da ordem do inverso da frequência de Debye.

É com base em um desses modelos^{6,29} que temos analisado nossos dados experimentais^{8,30-32}. Temos trabalhado tanto com anisotropias induzidas (K_{ind}) como com *after-effect* magnético ($\Delta r/r$) e em ambos os casos o modelo consegue representar muito bem os dados experimentais.

ANISOTROPIAS INDUZIDAS

Anisotropia magnética³³ é entendida como a dependência da energia interna em relação a direção da magnetização espontânea e a medida dessa dependência é dada pela energia de anisotropia magnética. Ligas amorfas são normalmente supostas homogêneas e isotrópicas e portanto não deveriam apresen-

tar anisotropia magnética macroscópica. No entanto, o que observamos normalmente são diferentes graus de anisotropia, devido a inhomogeneidades na distribuição das tensões internas ou "volume livre". Essas anisotropias são macroscópicas e tendem a desaparecer através de tratamentos térmicos acima da temperatura de Curie (T_C).

Na escala atômica²⁸, existe anisotropia magnética mesmo em ligas amorfas idealmente homogêneas. Cada íon magnético fica sujeito a dois fenômenos distintos e intrinsicamente anisotrópicos, a interação de "exchange" com os íons vizinhos e o campo de anisotropia local, que tem sua intensidade e orientação variando de posição para posição na estrutura amorfa. Em ligas amorfas de metais de transição a interação de "exchange" é mais intensa que a anisotropia local, fazendo com que em cada domínio os "spins" sejam essencialmente paralelos. Se a distribuição dos arranjos locais for não aleatória, teremos uma anisotropia macroscópica devido a origens puramente microscópicas. Essa não aleatoriedade pode ser induzida através de tratamentos térmicos e se configurariam como anisotropias magnéticas induzidas.

No caso das ligas amorfas, as anisotropias induzidas têm geralmente caráter uniaxial e podem ser representadas através de uma única constante de anisotropia. Para a obtenção das constantes de anisotropia existem três métodos básicos: magnetometria de torque, ressonância ferromagnética e através do trabalho de magnetização. Em nosso laboratório temos usado o terceiro método, o qual é baseado na definição da energia de anisotropia, que é a energia por unidade de volume armazenada na amostra quando a levamos do estado desmagnetizado até a saturação, em uma direção

diferente da de fácil magnetização.

Dessa maneira, podemos obter a constante de anisotropia³⁴ igualando-a ao trabalho por unidade de volume (W) realizado durante a magnetização de uma amostra de comprimento (l) e secção reta (A), através de um campo magnético (H) produzido em um solenóide por uma corrente elétrica.

Um acréscimo na corrente (di) leva a um aumento no fluxo magnético $d\phi = AdB$, que por sua vez gera uma força contraeletromotriz que deve ser sobrepujada pela fonte de corrente. O trabalho total realizado em um intervalo de tempo (dt) é

$$dW = H \cdot dB. \quad \text{I.3}$$

Que integrado do estado desmagnetizado até a saturação nos fornece a energia de anisotropia por unidade de volume:

$$K_{\text{eff}} = \int_0^B H \cdot dB. \quad \text{I.4}$$

Na figura 4 temos uma curva típica de magnetização em função do campo magnético, onde K_{eff} está representada pela região hachurada. A energia de anisotropia induzida (K_{ind}) é obtida de K_{eff} ,

FIGURA 4:

Curva de magnetização típica. A área hachurada representa a energia de anisotropia efetiva.

subtraindo-se o seu valor inicial, o qual pode corresponder a uma condição "as cast" ou pré-tratada,

$$K_{ind} = K_{eff}(t, T) - K_{eff}(0, T), \quad I.5$$

onde: t é o tempo de tratamento térmico a uma temperatura T .

"AFTER-EFFECT" MAGNÉTICO (MAE)

Ligas amorfas para aplicações que requeiram materiais magnéticos moles enfrentam um inconveniente oriundo da não estabilidade das suas propriedades magnéticas devido ao processo de relaxação estrutural. Como já é conhecido para os materiais cristalinos, medidas de MAE fornecem informações a respeito dos parâmetros dos processos ativados termicamente, como reorientações e remoções de defeitos anisotrópicos e portanto se constituem numa ferramenta útil ao estudo deste problema.

Por MAE são entendidas³⁵ as variações atrasadas que ocorrem na magnetização de uma amostra, quando de uma mudança no

FIGURA 5:

Variação temporal da magnetização devido a uma mudança súbita no campo magnético.

(ref. 33)

valor do campo magnético aplicado. Nestas variações devem ser excluídas aquelas devidas a correntes elétricas induzidas ou a mudanças estruturais. Uma característica do MAE é que ele é completamente reversível.

Na figura 5 temos uma representação do fenômeno do MAE para a magnetização, quando de uma mudança no campo magnético aplicado a amostra. Neste caso M_i é a mudança instantânea na magnetização e $M_n(t)$ é a variação temporal, associada ao "after-effect". Normalmente $M_n(t)$ é descrita pela equação

$$M_n(t) = M_n(\infty) \sum_i \delta M_i \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right), \quad \text{I.6}$$

onde: $M_n(\infty)$ é a variação máxima em M_n e τ_i é um tempo de relaxação característico, contribuindo com uma probabilidade δM_i .

Algumas técnicas foram desenvolvidas para o estudo do MAE³⁶, dentre elas podemos destacar:

1. RELAXAÇÃO ISOTÉRMICA

Já descrito acima com a figura 5. Apresenta forte dependência da temperatura.

2. DESACOMODAÇÃO ISOTÉRMICA

Esta é uma técnica AC, onde monitora-se continuamente a susceptibilidade reversível χ em função do tempo. Na figura 6 podemos ver o decréscimo da susceptibilidade e o seu comportamento assintótico para $t \rightarrow \infty$. O comportamento de χ é descrito pela equação abaixo,

$$\chi(t) = \chi_0 - \sum_i \delta \chi_i \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right), \quad \text{I.7}$$

onde: χ_0 é o valor inicial de χ e $\delta \chi_i$ é a contribuição do processo com tempo de relaxação τ_i .

FIGURA 6:
Curvas isotérmicas de relaxação da susceptibilidade inicial para duas temperaturas diferentes.
(ref. 29)

3. RELAXAÇÃO ISOCRÔNICA

Como mostrado na figura 7 podemos construir curvas de relaxação isocrônicas a partir das isotérmicas, com

$$\Delta\chi(t_1, t_2, T) = \chi(t_1, T) - \chi(t_2, T) . \quad \text{I.8}$$

FIGURA 7:
Método de construção das curvas de relaxação isocrônicas a partir de curvas de relaxação isotérmicas.
(ref. 29)

As curvas isocrônicas podem permitir a separação dos diferentes processos que ocorrem no material. Estes são representados por diferentes picos no gráfico $\Delta\chi \times T$, do tipo daquele da figura 7. Estes picos aparecem porque a baixas temperaturas o processo estatisticamente quase não ocorreu, enquanto que para temperaturas acima de $T_{\max}$, a maior parte do processo já aconteceu, de forma a pouco contribuir para $\Delta\chi$ no intervalo de tempo entre t_1 e t_2 .

No próximo capítulo iremos descrever e discutir os modelos teóricos propostos por H. Kronmüller para a análise dos dados experimentais de K_{ind} e MAE em função respectivamente do tempo de tratamento térmico e de medida. Esses modelos partem de uma abordagem micromagnética e descrevem a cinética desses fenômenos em termos de sistemas de dois níveis de energia.

No capítulo III apresentaremos a descrição dos procedimentos experimentais e dos equipamentos utilizados ao longo deste trabalho. Nos capítulos IV e V serão apresentados os resultados experimentais e as análises feitas com base nos modelos expostos no capítulo II, para anisotropias induzidas sob tratamentos térmicos e medidas de *after-effect* magnético, respectivamente.

E finalmente no capítulo VI, globalizaremos as conclusões extraídas das discussões feitas nos capítulos anteriores.

II. TEORIA

Neste capítulo, faremos a exposição dos modelos usados no tratamento dos dados experimentais. Esses modelos são devidos a H. Kronmüller e existe farta literatura a respeito. A preocupação principal será com os aspectos que sejam relevantes para a compreensão dos nossos resultados experimentais. Dividiremos este capítulo em três partes, tratando inicialmente do modelo de dois níveis genericamente e posteriormente as suas versões para a análise de MAE e de anisotropias induzidas.

II.1 - MODELO DE DOIS NÍVEIS

O modelo baseado em sistemas de dois níveis, aplicado ao tratamento dos dados experimentais de MAE e anisotropias induzidas, para ligas amorfas ferromagnéticas, foi desenvolvido por H. Kronmüller⁶ e é semelhante em sua concepção ao modelo proposto por Anderson³⁷ et al., para explicar o comportamento linear do calor específico de sistemas vítreos a baixas temperaturas.

Segundo Anderson et al., em sistemas vítreos existem átomos ou grupos de átomos que podem se acomodar igualmente bem em posições distintas, apresentando dessa maneira diferentes estados metaestáveis possíveis. Para o calor específico as

transições relevantes entre esses estados são as que apresentam barreiras de energia não muito pequenas para se evitar a situação de tunelamento ressonante, mas também não muito altas, de maneira que se possa atingir a condição de equilíbrio térmico na escala de tempo experimental.

No modelo de Kronmüller, admite-se a existência dessas diferentes configurações topológicas, características de ligas amorfas. Estas são representadas pelos mínimos de energia no diagrama de potencial da figura 8. A transição entre as diferentes configurações é possível, por ativação térmica. Sendo Q a energia de ativação dos diversos processos e ΔE a diferença de energia entre as configurações.

FIGURA 8:

Diagrama de potencial representando as diferentes transições possíveis a um átomo ou grupo de átomos em uma liga amorfa.

As transições entre configurações energeticamente quase-equivalentes ($\Delta E < kT$) são consideradas reversíveis, enquanto que aquelas entre configurações com $\Delta E > kT$ são irreversíveis.

As configurações com mais baixas energias são mais estáveis, e estão associadas à condição de menor volume livre. No processo de relaxação estrutural os átomos ou grupos de átomos transitam de um mínimo para outro através de processos difusivos.

Até agora apenas considerações de caráter topológico foram feitas, porém como as ligas utilizadas são ferromagnéticas, deve-se acrescentar termos magnéticos às energias envolvidas nestas transições. Neste modelo isto é feito através de uma energia de anisotropia magnética de caráter uniaxial, como dado pela expressão (I.1). Reescrevemos esta expressão em II.1,

$$\epsilon_{I,j} = \epsilon_{O,I} \cos^2 \theta_{I,j} , \quad \text{II.1}$$

com $\theta_{I,j}$ sendo o ângulo entre a direção local da magnetização e a direção do eixo do I-ésimo par atômico, quando ocupando a j-ésima orientação possível. $\epsilon_{O,I}$ corresponde a energia de interação local devido ao acoplamento spin-órbita, energia de *exchange* e energia de interação magneto-elástica. Kronmüller³⁸ fez estimativas dessas contribuições para a liga amorfa $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ e encontrou valores da ordem de 1 meV para os acoplamentos spin-órbita e magneto-elástico e 10^{-5} meV para a energia de *exchange*. Estes valores são bem menores que kT na faixa de temperatura de trabalho, de 300 (25 meV) a 700 K (60 meV). Isto implica que o processo de ordenamento magnético só é energeticamente relevante quando transições reversíveis ocorrem. Ou seja, as transições irreversíveis levam a mudanças topológicas que reduzem o volume livre na amostra, sem no entanto privilegiar qualquer direção para o ordenamento magnético. Dessa maneira a contribuição magnética dos processos irreversíveis é somente no sentido de diminuir as possibilidades de alteração da anisotropia magnética.

Usando um modelo de esferas duras, apresentamos na figura 9 esquemas ilustrativos de processos reversíveis, extraídos da ref. [6], os quais mostram a reorientação de eixos de pares atômicos. Tanto em a) como em b), as configurações são especularmente simétricas, portanto a sua diferença de energia $2\Delta_I$ é de caráter puramente magnético e pode ser calculada usando-se (II.1), como:

$$2\Delta_I = \varepsilon_{I,2} - \varepsilon_{I,1} = \varepsilon_{O,I} (\cos^2 \theta_{I,2} - \cos^2 \theta_{I,1}). \quad (\text{II.2})$$

FIGURA 9:

Modelos de esfera-dura de sistemas de dois níveis mostrando esquematicamente a reorientação dos eixos dos pares T_1T_2 .
(ref. 6)

Muito embora em materiais amorfos exista uma grande quantidade de configurações possíveis e para cada uma delas algumas direções do eixo dos pares atômicos, neste modelo considera-se apenas duas configurações, com dois níveis de energia (direções do

eixo de pares atômicos) cada. A figura 10 foi extraída da ref. [6] e temos em a) o esquema dos níveis de energia considerados neste modelo, em b) a representação das transições inter-configurações (irreversíveis) e em c) temos a representação das transições intra-configuração (reversíveis).

FIGURA 10:

Representação em a) dos níveis de energia possíveis, de acordo com o modelo de Kronmüller (ref. 6), em b) das transições inter-configurações e em c) das transições intra-configuração.

Assumindo-se que as transições que ocorrem na amostra são independentes entre si, pode-se usar a estatística de Boltzmann na determinação da função distribuição dos pares atômicos entre os níveis de energia nas configurações I e II.

Denominando-se c_o como a densidade total de pares atômicos móveis, pode-se escrever as distribuições de equilíbrio como:

$$c_j^I(\infty) = \frac{c_o \exp(\pm \Delta_I/kT)}{2 \left[\cosh(\Delta_I/kT) + \exp(-\Delta E/kT) \cosh(\Delta_{II}/kT) \right]}, \quad (\text{II.3.a})$$

$$c_j^{II}(\infty) = \frac{c_o \exp(\pm \Delta_{II}/kT) \exp(-\Delta E/kT)}{2 \left[\cosh(\Delta_I/kT) + \exp(-\Delta E/kT) \cosh(\Delta_{II}/kT) \right]}. \quad (\text{II.3.b})$$

Onde os sinais + e - correspondem respectivamente aos níveis de energia baixo ($j=1$) e alto ($j=2$).

Para se determinar a equação cinética dos processos de relaxação esse modelo introduz os tempos de relaxação (τ) entre os diferentes níveis das configurações como:

- 1) Tempos de relaxação dos processos intra-configuração τ_{12}^I , τ_{21}^I , τ_{12}^{II} e τ_{21}^{II} ;
- 2) Tempos de relaxação dos processos inter-configurações $\tau_{I,II}$ e $\tau_{II,I}$ e
- 3) Tempos de relaxação relacionados ao aniquilamento de pares atômicos móveis τ_A .

Uma vez que esses processos são termicamente ativados, esses tempos de relaxação estão correlacionados às energias de ativação através da equação de Arrhenius:

$$\tau = \frac{1}{\nu_\infty} \exp\left[-\frac{S}{k}\right] \exp\left[\frac{Q-\epsilon}{kT}\right], \quad (\text{II.4})$$

onde: ν_∞ é uma constante da ordem da frequência de Debye, S é a entropia de ativação, Q é a parcela topológica da energia de ativação e ϵ sua parte magnética. Como ν_∞ e S podem ser assumidos como independentes dos níveis de energia, a equação (II.4) pode ser reescrita como:

$$\tau = \tau_o \exp\left[\frac{Q-\epsilon}{kT}\right], \quad (\text{II.5})$$

onde τ_0 é uma constante denominada de fator pré-exponencial.

Esse modelo é bastante genérico, portanto podem e devem ser feitas simplificações convenientes para as aplicações específicas que temos em mente.

1) Nas transições intra-configuração $\epsilon < kT \ll Q$, portanto pode-se desprezar a parte magnética e escrever:

$$\tau_R = \tau_{OR} \exp \left[\frac{Q_R}{kT} \right] . \quad (\text{II.6})$$

Esta expressão representa os dois sentidos da transição para a configuração I ou II.

2) Nas transições inter-configurações o termo magnético ϵ não tem significado estatisticamente, enquanto que Q contém uma parcela ΔE oriunda da diferença de energia entre o estado inicial e final que levará a uma forte diferenciação entre os dois sentidos da transição, de tal forma que se em um sentido (II $\rightarrow$ I) os tempos de relaxação τ_I são razoáveis experimentalmente, no sentido contrário a probabilidade de que ocorram será muito reduzida. O que explica em parte o caráter irreversível desse tipo de processo. Para o sentido favorável temos

$$\tau_I = \tau_{OI} \exp \left[\frac{Q_I}{kT} \right] . \quad (\text{II.7})$$

3) No aniquilamento de pares o estado final não deve ser degenerado, pois quase não existe volume livre, então o termo magnético ϵ pode ser eliminado da expressão. Assim,

$$\tau_A = \tau_{OA} \exp \left[\frac{Q_A}{kT} \right] . \quad (\text{II.8})$$

Kronmüller, assumindo uma cinética de 1ª ordem, deduziu expressões para a dependência temporal da densidade de pares atômicos móveis $c(t)$ para várias combinações possíveis dos

processos, envolvendo as configurações, seus níveis e o aniquilamento de pares móveis. Na expressão (II.9) temos $c(t)$ para o caso envolvendo processos de aniquilamento e transições entre os dois níveis de energia de uma única configuração,

$$c_j(t) = \frac{c_o}{2} \left\{ 1 \pm \tanh\left(\frac{\Delta_I}{kT}\right) \exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \right] \right\}, \quad (\text{II.9})$$

onde o sinal (+) corresponde a $j=1$ e (-) a $j=2$. Nesta expressão, fazendo-se o limite para $\tau_A \rightarrow \infty$, obtem-se $c(t)$ para o caso sem aniquilamento.

$$c_j(t) = \frac{c_o}{2} \left\{ 1 \pm \tanh\left(\frac{\Delta_I}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \right] \right\}. \quad (\text{II.10})$$

Outras expressões são possíveis, envolvendo processos inter-configurações, porém estas são bastante complexas e praticamente inviáveis de serem utilizadas. Nas nossas análises e em todos exemplos encontrados na literatura, essas expressões têm sido descartadas. Por isso elas não serão relacionadas aqui. Em vista desta dificuldade, na literatura não tem sido feito distinção entre processos inter-configurações e de aniquilamento, tratando-se ambos os casos, simplesmente como processos irreversíveis.

II.2 - MODELO DE DOIS NÍVEIS APLICADO AO "MAE"

O modelo de Kronmüller para o MAE de fitas amorfas está baseado nas idéias propostas por Néel³⁹ para materiais cristalinos, onde o MAE é devido ao rearranjo dos átomos nas paredes de domínios. Este rearranjo se dá no sentido de reduzir a energia de anisotropia uniaxial, já descrita anteriormente, através de um reordenamento dos eixos dos pares atômicos móveis. Dessa maneira, as paredes de domínios que devem se encontrar em posições de

mínima energia, tendem a ser estabilizadas através do aprofundamento do poço de potencial em que se encontram.

Este processo é descrito através de uma energia de estabilização de paredes de domínios, deduzida por Kronmüller para paredes de 180° e que tem sua cinética regida pelas expressões do ítem II.1. A energia de estabilização para uma parede perpendicular a direção do eixo z é dada por:

$$E_s = \sum_i \sum_j [c_j(z_i, t) - c_{j,0}] \varepsilon_j(z_i) , \quad (\text{II.11})$$

onde $c_{j,0}$ é a densidade de pares atômicos ocupando a direção j no instante $t=0$. A dependência com z da expressão acima pode ser explicada considerando que a direção da magnetização gira ao longo da espessura da parede de domínio, dessa maneira a energia Δ_I nas expressões (II.9) e (II.10), que depende do ângulo entre a magnetização e o eixo do par atômico, apresenta uma dependência implícita com z .

Como a medida da susceptibilidade para o cálculo do *after-effect* é feita usando-se uma técnica AC, deve-se avaliar qual o valor de E_s para pequenos deslocamentos U da parede de domínio. Da ref. [6], temos a expressão para E_s em função do tempo e de pequenos deslocamentos da parede de domínio, como

$$E_s(U, t) = \frac{2}{15} \langle \varepsilon_o^2 \rangle \frac{c_o}{kT} \left[-2\delta_o + \frac{U^2}{\delta_o} \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) , \quad (\text{II.12})$$

para transições entre dois níveis de energia e com aniquilamento

$$E_s(U, t) = \frac{2}{15} \langle \varepsilon_o^2 \rangle \frac{c_o}{kT} \left[-2\delta_o + \frac{U^2}{\delta_o} \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] , \quad (\text{II.13})$$

e para dois níveis sem aniquilamento. Onde δ_o é a espessura da parede de domínio e $\langle \varepsilon_o^2 \rangle$ é o valor quadrático médio da energia de interação magnética local.

A relutividade magnética (r) é definida como $1/\chi$ e tem sua variação com o tempo, segundo Kronmüller⁶, dada por

$$\Delta r(t) = \frac{1}{2 M_s^2 S} \left. \frac{d^2 E_s(U, t)}{dU^2} \right|_{U=0}, \quad (\text{II.14})$$

onde M_s é a magnetização de saturação e S é a área de parede de domínio por unidade de volume.

Aplicando-se as expressões (II.12) e (II.13) em (II.14), obtém-se expressões para o MAE, para uma configuração e dois níveis de energia, respectivamente com e sem aniquilamento de pares atômicos móveis,

$$\Delta r(t) = \frac{2}{15 M_s^2 S \delta_o} \langle \varepsilon_o^2 \rangle \frac{c_o}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \quad (\text{II.15})$$

$$\text{e} \quad \Delta r(t) = \frac{2}{15 M_s^2 S \delta_o} \langle \varepsilon_o^2 \rangle \frac{c_o}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right]. \quad (\text{II.16})$$

A expressão (II.16), exclusiva para processos reversíveis, mostra uma variação monotonamente crescente de $r(t)$ ao longo do tempo, até atingir um valor de saturação que depende de parâmetros do material, como densidade de pares atômicos móveis, energia de interação magnética média, magnetização de saturação e volume das paredes de domínios, além de ser inversamente proporcional a temperatura de medida.

Da expressão (II.15), vê-se que quando processos irreversíveis estão presentes o comportamento cinético do MAE pode ser bem mais complexo, uma vez que envolve o produto de duas dependências temporais, que são os processos reversíveis e os irreversíveis ocorrendo simultaneamente. Como esses dois fenômenos competem entre si, o comportamento cinético do MAE depende da

relação entre os tempos de relaxação τ_R e τ_A . Na figura 11 temos o comportamento da parte temporal do MAE, representado pela função

$$G(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right), \quad (\text{II.17})$$

para $\tau_A = \tau_R$. Essa função é inicialmente crescente, atinge um máximo de cerca de 30% do valor de saturação e decresce para tempos longos. Esse comportamento é típico, porém se $\tau_A \gg \tau_R$ o ponto de máximo pode se encontrar além dos tempos experimentais e então não seria detectado. Neste caso o valor de saturação do MAE seria próximo de 100%. Por outro lado se $\tau_A \ll \tau_R$, teríamos o máximo ocorrendo para tempos muito curtos e com uma intensidade bastante baixa, o que seria uma situação muito adversa experimentalmente.

FIGURA 11:
Comportamento temporal da
função $G(t)$. (ref.6)

Para simplificar a apresentação do modelo, usamos valores discretos de tempos de relaxação e de suas energias de

ativação, mas o que se encontra para ligas amorfas é um largo espectro de energias de ativação, tanto para os processos reversíveis como para os irreversíveis. Dessa maneira, deve-se somar sobre todos os tempos de relaxação. Isso é feito integrando-se sobre todo o espaço de energias de ativação. Para dar conta do peso estatístico de cada energia de ativação são consideradas as funções distribuição de energias de ativação $P(Q_R)$ e $P(Q_A)$. Assim podemos escrever a dependência temporal do MAE em termos de uma componente reversível $G_R(t)$ e outra irreversível $G_A(t)$, como:

$$G(t) = G_R(t) = \int_0^{\infty} P(Q_R) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] dQ_R \quad (\text{II.18})$$

para processos exclusivamente reversíveis e

$$G(t) = G_R(t) \quad G_A(t) = G_R(t) \int_0^{\infty} P(Q_A) \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) dQ_A \quad (\text{II.19})$$

quando o aniquilamento também está presente.

Dessa maneira, podemos reescrever (II.15) e (II.16) genericamente, como:

$$\Delta r(t) = \frac{2}{15M_S^2 S \delta_O} \langle \epsilon_O^2 \rangle \frac{C_O}{kT} G(t) . \quad (\text{II.20})$$

II.3 - MODELO DE DOIS NÍVEIS PARA K_{ind}

No tratamento teórico do MAE e da K_{ind} duas diferenças básicas entre essas técnicas devem ser consideradas:

1. Na medida do MAE aplica-se um pequeno campo magnético oscilante que vibra as paredes de domínio, enquanto na medida de K_{ind} aplica-se um campo magnético crescente que roda a direção da

magnetização. Portanto, essas duas técnicas atentam para diferentes regiões do material. No MAE olha-se para domínios cuja magnetização se dá por deslocamento de paredes de domínio, enquanto que para K_{ind} a contribuição mais relevante vem dos domínios magnetizados por rotação da magnetização.

2. Em termos da cinética, para K_{ind} o que importa é "qual" é a distribuição de equilíbrio dos pares atômicos móveis após um dado tratamento térmico, enquanto que no MAE é relevante "como" que pequenas alterações locais nessa distribuição de equilíbrio ocorrem, levando a uma estabilização das paredes de domínio.

Tendo estas duas considerações em mente e os resultados obtidos anteriormente, apresentamos o modelo de Kronmüller²⁹ para K_{ind} , baseado em sistemas de dois níveis. Inicialmente serão considerados somente processos reversíveis.

Neste modelo considera-se como condição inicial uma distribuição aleatória das direções dos eixos dos pares atômicos, enquanto que após o tratamento térmico haverá uma maior concentração numa dada direção, que por sua vez se constituirá no eixo fácil de magnetização. Essa direção será definida pela magnetização local, que por sua vez depende da estrutura de domínios, de campos magnéticos externos ou tensões mecânicas aplicadas. Na figura 12 pode-se ver uma representação dessas distribuições, onde o comprimento de cada seta representa a população daquela direção. Estas distribuições são governadas pela função densidade de ocupação $f_j(\Delta, t)$, que pode ser obtida de (II.10) como:

$$f_j(\Delta_I, t) = \frac{c_j(t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 \pm \tanh\left(\frac{\Delta_I}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \right] \right\}, \quad (\text{II.21})$$

onde t é o tempo de tratamento térmico à temperatura T e Δ_I é a

diferença na energia magnética associada ao reordenamento do eixo do par atômico.

FIGURA 12:

Representação das densidades de ocupação das direções dos eixos de pares atômicos. (ref.29)

- a) "as-quenched"
- b) tratado em $T_a < T_c$.

A partir de (II.21) pode-se calcular a energia de interação magnética total Φ_t , após um tratamento térmico. Supondo-se que a magnetização foi colocada, mecanicamente ou magneticamente, numa dada direção, temos:

$$\Phi_t = \sum_{I,j} f_j(\Delta_I, t) \epsilon_{I,j} , \quad (II.22)$$

onde Δ_I pode ser obtido de (II.2). Para avaliar a dependência de Δ_I com $\theta_{I,j}$, Kronmüller tomou um sistema de coordenadas cujo eixo polar era paralelo a direção da magnetização $M_{s,0}$ durante o tratamento térmico. Na figura 13 temos uma representação desse arranjo. Lá podemos ver que durante o tratamento térmico,

$$\cos\theta_{I,j} = \cos\nu_{o,I}^j , \quad (II.23)$$

enquanto que se após o tratamento térmico a magnetização for rodada para uma direção (ν, ψ) , teremos

$$\cos\theta_{I,j} = \cos\nu \cos\nu_{O,I}^j + \sin\nu \sin\nu_{O,I}^j \cos(\psi - \psi_{O,I}^j). \quad (\text{II.24})$$

Substituindo-se (II.23) e (II.21) em (II.22) temos:

$$\begin{aligned} \Phi_t = & -\frac{1}{4kT} \sum_I \epsilon_{O,I}^2 (\cos^2\nu_{O,I}^{(2)} - \cos^2\nu_{O,I}^{(1)})^2 (1 - e^{-t/\tau_R}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I,j} \epsilon_{I,j} \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

onde a segunda somatória independe da função de ocupação e está presente também na condição anterior ao tratamento térmico. O primeiro termo representa um ganho na energia de interação magnética, devido ao reordenamento dos pares atômicos. Somando-se sobre todas as posições I, pode-se reescrever este termo como:

$$\Phi_u = -\frac{1}{kT} \frac{2}{45} \langle \epsilon_{O,I}^2 \rangle c_p (1 - e^{-t/\tau_R}), \quad (\text{II.26})$$

onde c_p é a densidade de pares atômicos móveis.

FIGURA 13:

Sistema de coordenadas para o cálculo da energia de anisotropia. Em a) durante o tratamento térmico, com a magnetização na direção do eixo z e em b) para o cálculo da dependência angular da anisotropia induzida, com a magnetização numa direção arbitrária (ν, ψ).

Para se determinar a constante de anisotropia induzida devemos verificar a dependência angular dessa energia. Para isso recalcula-se a energia de interação magnética total, quando a magnetização da amostra tratada é rodada para uma direção arbitrária (ν, ψ) . A energia de anisotropia induzida é dada pela diferença entre esta última e (II.25) e pode ser escrita como:

$$\Phi_{ind} = \sum_{I,j} f_j(\Delta_I, t) \varepsilon_{I,j}(\nu, \psi) - \Phi_t, \quad (II.27)$$

onde $\varepsilon_{I,j}(\nu, \psi)$ deve ser calculado em relação a magnetização na direção (ν, ψ) e Δ_I deve ser obtido de (II.24).

Desenvolvendo esta equação, Kronmüller obteve para a energia de anisotropia induzida,

$$\Phi_{ind} = \frac{1}{15} \frac{c_p}{kT} \langle \varepsilon_{o,I}^2 \rangle (1 - e^{-t/\tau_R}) \sin^2 \nu. \quad (II.28)$$

E portanto a constante de anisotropia induzida fica dada por:

$$K_{ind} = \frac{1}{15} \frac{c_p}{kT} \langle \varepsilon_{o,I}^2 \rangle (1 - e^{-t/\tau_R}). \quad (II.29)$$

Novamente devemos considerar o fato que em amorfos existe uma vasta distribuição de tempos de relaxação e dessa maneira devemos reescrever a expressão para energia de anisotropia induzida para processos reversíveis como

$$K_{ind}(t) = \frac{1}{15} \frac{c_p}{kT} \langle \varepsilon_{o,I}^2 \rangle G_R(t), \quad (II.30)$$

onde $G_R(t)$ é dada por (II.18).

Se processos irreversíveis de aniquilamento de pares atômicos móveis estiverem presentes, c_p deixará de ser constante. Considerando-se uma cinética de primeira ordem, o comportamento de c_p deve ser do tipo

$$c_p(t) = c_p(\infty) + \Delta c_p e^{-t/\tau_A}, \quad (II.31)$$

com $c_p(\infty)$ sendo a densidade de equilíbrio de pares atômicos móveis

e Δc_p a variação de c_p entre a situação inicial (*as-quenched*) e a condição de equilíbrio.

Substituindo-se (II.31) em (II.30) e considerando-se a distribuição de tempos de relaxação τ_A , obtemos para a dependência temporal da energia de anisotropia induzida na presença de processos irreversíveis

$$K_{ind}(t) = \frac{1}{15} \frac{c_p^{(\infty)}}{kT} \langle \epsilon_{O,I}^2 \rangle G_R(t) + \frac{1}{15} \frac{\Delta c_p}{kT} \langle \epsilon_{O,I}^2 \rangle G_R(t) G_A(t) , \quad (II.32)$$

com $G_R(t)G_A(t)$ dado por (II.19).

Comparando-se as expressões obtidas para o MAE e para K_{ind} , vemos que estas são funcionalmente semelhantes em relação ao tempo. Porém como estes fenômenos estão relacionadas a diferentes processos microscópicos, as energias de ativação não necessariamente devem ser as mesmas.

III. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, faremos a exposição dos procedimentos experimentais adotados ao longo deste trabalho. Dividiremos a exposição em quatro partes: preparação das amostras; indução de anisotropias e a sua medida; medida do *after-effect* e finalmente ajustes numéricos aos dados experimentais.

III.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras utilizadas, foram preparadas no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP. Para isso contamos com a colaboração da Eng^a. metalurgista M.V.P. Altoé, que vem operando o *melt-spinner*² aqui existente. As fitas amorfas foram produzidas a partir da liga preparada em um forno de arco operando em atmosfera de Ar. Apenas elementos puros foram usados. As composições produzidas são nominais e estão relacionadas na tabela III.1. O controle da composição foi feito monitorando a massa do material ao longo de todo o processo de fabricação da fita. A perda total de massa considerada aceitável foi de cerca de 0,1%. Na tabela III.1 temos também as características físicas das fitas.

A escolha destas composições se deve as especificidades dos experimentos realizados, que serão discutidas nos próximos capítulos e a um critério geral, de se trabalhar com materiais apresentando magnetostricção baixa e portanto excelentes propriedades magnéticas, como alta permeabilidade e baixo campo coercivo.

Tabela III.1 - Características morfológicas das amostras

composição	área de secção reta ($\times 10^{-8} \text{ m}^2$)	largura (mm)
$\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	2.8	1.3
$\text{Co}_{67.5}\text{Fe}_4\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	2.1	0.8
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	2.1	0.8
$\text{Co}_{66.5}\text{Fe}_4\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	3.2	1.2
$\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	2.2	0.9
$\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$	1.0	0.7
$\text{Co}_{71}\text{Mn}_6\text{Si}_{14}\text{B}_9$	0.87	0.5

A condição amorfa das amostras tem sido verificada através de difração de raios-X, onde obtem-se um largo pico, característico de ligas amorfas. Cabe ressaltar também que um segundo teste tem se tornado útil. Este é um teste de dutilidade e consiste em se dobrar a fita, fazendo-se um ângulo de 180° . Se a fita não se partir, ela é considerada amorfa. A confrontação deste

teste com resultados de difração de raios-X, tem mostrado que este é um teste bastante severo, pois para algumas composições as fitas se partem sem qualquer indicação de cristalização no espectro de raios-X.

Foram também realizadas medidas de análise térmica diferencial (DTA) no equipamento 404S da Netzsch, existente no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM). Determinou-se as temperaturas de cristalização (T_x) das amostras, trabalhando-se até 600°C, à taxa de 10K/min. Na tabela III.2 temos os resultados obtidos. Algumas ligas apresentam duas temperaturas de cristalização, correspondentes a diferentes fases sendo formadas durante o aquecimento. É o que acontece com a primeira e as duas últimas composições na tabela III.2.

Tabela III.2 - Temperaturas de cristalização

composição	T_x (°C)		
$\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	502	e	540
$\text{Co}_{67.5}\text{Fe}_4\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	552		
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	556		
$\text{Co}_{66.5}\text{Fe}_4\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	560		
$\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	562		
$\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$	469	e	580
$\text{Co}_{71}\text{Mn}_6\text{Si}_{14}\text{B}_9$	488	e	551

Na caracterização magnética usamos um magnetômetro

de amostra vibrante, acoplado a um forno⁴⁰, onde medimos a magnetização de saturação (M_s) e a temperatura de Curie (T_C) das amostras. Quanto a magnetostricção de saturação (λ_s), essa quantia foi medida usando-se a técnica de rotação da magnetização por pequenos ângulos (SAMR)⁴¹. Na tabela III.3 apresentamos esses resultados. Pode-se ver que as ligas contendo Mn apresentam o valor de M_s significativamente maior que as demais. Quanto a λ_s , à exceção da composição $\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$, todas as outras apresentaram valores em módulo, inferiores a 2×10^{-7} .

Tabela III.3 - Caracterização Magnética das amostras

composição	M_s (T)	T_C (°C)	λ_s ($\times 10^{-6}$)
$\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	0.79	368	-0.10
$\text{Co}_{67.5}\text{Fe}_4\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	0.64	261	-0.02
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	0.54	232	+0.04
$\text{Co}_{66.5}\text{Fe}_4\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	0.50	222	+0.09
$\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$	0.46	155	+0.15
$\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$	0.85	402	-2.60
$\text{Co}_{71}\text{Mn}_6\text{Si}_{14}\text{B}_9$	0.85	339	-0.19

III.2 - ANISOTROPIAS INDUZIDAS

Com relação a anisotropias induzidas, dois tópicos devem ser considerados: o processo de indução da anisotropia

propriamente dito e a medida da intensidade da anisotropia induzida. Neste capítulo, distinguiremos dois procedimentos experimentais. O primeiro, tratando dos resultados obtidos em nosso laboratório e o segundo, tratando do caso de indução de anisotropia sob tensão mecânica aplicada, que foi realizado no Instituto de Física do Instituto Max-Planck (MPI) de Stuttgart, Alemanha, com equipamentos pertencentes àquele laboratório.

III.2.1 - MEDIDAS NO IFUSP

Inicialmente descreveremos o forno construído para os tratamentos térmicos, e em seguida o traçador de curvas de histerese (TCH), que é o equipamento básico utilizado na medida da energia de anisotropia induzida.

III.2.1.1 - FORNO PARA TRATAMENTO TÉRMICO

Em função da necessidade de um forno para tratamentos térmicos nas fitas amorfas, cujos requisitos eram: trabalhar em atmosfera inerte; não possuir campos magnéticos residuais; permitir a aplicação de campos magnéticos transversais à fita e possuir estabilidade térmica para tratamentos por longos períodos, adotamos como solução construir um forno que pudesse ser acomodado no entreferro de um eletroímã já existente no laboratório.

O eletroímã disponível possui uma distância de entreferro de 150 mm e o diâmetro da peça polar de 300 mm, podendo fornecer até 6 kOe, que é suficiente para saturar as amostras,

mesmo que estejam dispostas perpendicularmente ao campo magnético.

O esquema do forno está na figura 14.a) e b). Em a) podemos ver que ele é constituído de duas câmaras, sendo a externa mantida em vácuo, por uma bomba mecânica, para permitir a isolação térmica com o meio. A câmara interna é evacuada e preenchida com Ar. O elemento aquecedor foi construído sobre um tubo de quartzo. Este é composto de 16 fios de Níquel-Cromo (#32AWG), de resistividade linear $34,53 \Omega/m$, encapados com espaguete de fibra de vidro e trançados longitudinalmente ao redor do tubo de quartzo. A ligação elétrica é feita de tal forma que a corrente através desses fios tenha sentido contrário em elementos contíguos, de maneira a evitar o aparecimento de campos magnéticos espúrios na região da amostra.

A alimentação do forno é feita por uma fonte Tectrol TCA-50-10, regulada e com controle remoto, que pode fornecer até 10 A de corrente contínua, sob uma tensão de até 50 V, o que permite taxas de aquecimento bastante altas e a manutenção da temperatura em até 500°C com menos de $1/4$ da potência da fonte. Na estabilização da temperatura do forno é usada a entrada de controle remoto da fonte, acoplada a um medidor e controlador de temperatura modelo CID da ECI. O termopar utilizado é de Chromel-Constantã, que é não-magnético e está alojado na haste porta-amostra, como pode ser visto na figura 14.b).

Na figura 15 temos um gráfico ilustrando o perfil de temperatura (T) ao longo do eixo do forno. Vemos que existe uma faixa com cerca de 8 cm onde a variação de temperatura, à $\sim 260^{\circ}\text{C}$ é de $1,5^{\circ}\text{C}$ e à $\sim 320^{\circ}\text{C}$ é de 3°C . Esta extensão de 8 cm é suficiente

FIGURA 14:

Forno para tratamentos térmicos:

- a) câmaras da amostra e de isolação do ambiente.
- b) pré-câmara de introdução da amostra.

FIGURA 15:

Perfil de temperatura do forno de tratamentos térmicos. Onde, d representa a distância em relação à extremidade superior da câmara externa.

para os nossos trabalhos, pois na medida da anisotropia induzida, o *pick-up* usado possuía 1,7 cm de comprimento. Após aprender como estabelecer convenientemente os parâmetros do controlador de temperatura, temos obtido uma estabilidade de cerca de 1°C no forno, na faixa de temperatura de 150 a 400°C.

Com o intuito de tornar o forno operacionalmente mais prático foi construída uma pré-câmara, ilustrada na figura 14.b), cuja função é permitir a colocação e remoção de amostras no forno, sem alterar as suas condições de operação. Dessa maneira, estando o forno com a temperatura estabilizada e com atmosfera de Ar, podemos introduzir uma nova amostra para tratamento térmico. Usamos o seguinte procedimento: inicialmente fechamos a válvula de esfera que se encontra entre a câmara interna e a pré-câmara; então colocamos a amostra na pré-câmara, fechamos, evacuamos e

preenchemos a pré-câmara com Ar; em seguida podemos abrir a válvula de esfera e introduzir a amostra na câmara interna. Da mesma maneira, quando da retirada da amostra do forno, a trazemos inicialmente para a pré-câmara. Como esta se encontra a temperatura ambiente, obtemos uma taxa de resfriamento razoavelmente alta, de cerca de $100^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Então fechamos a válvula de esfera e abrimos a pré-câmara, extraíndo a amostra.

A haste porta-amostra é constituída por um tubo de inox de 6 mm de diâmetro e 70 cm de comprimento, por onde passam os fios do termopar. Em uma extremidade temos um conector para o termopar, enquanto na outra, fixamos através de um mordente, um tubo de inox de parede fina, originalmente de 3 mm de diâmetro e com 30 cm de comprimento, que foi cuidadosamente amassado para adquirir um perfil estreito e largo. Obtivemos dessa maneira uma canaleta retangular aproximadamente regular, com cerca de um décimo de mm de espessura, onde alojamos a amostra para tratamento térmico. Esse arranjo nos permite alinhar o plano da amostra paralela ou perpendicularmente ao campo magnético do eletroimã.

O sistema de troca de gases do forno está esquematizado na figura 16. Ele foi projetado para permitir a monitoração das condições das três câmaras, assim como para a conexão independente destas com a bomba de vácuo. Ele supre também a necessidade de preenchimento independente da câmara da amostra e da pré-câmara com Ar. A bomba de vácuo utilizada é mecânica, propiciando uma pressão de 10 mTorr na câmara externa, o que garante um bom isolamento térmico do forno. Nas câmaras com amostra efetuamos normalmente 3 trocas de Ar, para garantir uma atmosfera inerte.

FIGURA 16:

Sistema de vácuo e de troca de gases do forno de tratamentos térmicos.

III.2.1.2 - TRAÇADOR DE CURVAS DE HISTERESE

A medida da energia de anisotropia induzida (K_{ind}) é feita a partir do trabalho dispendido para levar a magnetização (M) da amostra desde um estado desmagnetizado até a condição de saturação. Este trabalho (W) é definido como:

$$W = \int_0^{M_s} H \cdot dM . \quad \text{III.1}$$

Para materiais ferromagnéticos com H_c baixo, a indução magnética (B) é praticamente igual a magnetização. Então a expressão III.1 pode ser reescrita como:

$$W = \int_0^{B_s} H \cdot dB . \quad \text{III.2}$$

Num gráfico de $B \times H$, o valor de W pode ser obtido como a área entre a curva de magnetização, o eixo da indução magnética e a reta de saturação, como pode ser visto na figura 17. Dessa maneira, K_{ind} é a diferença nos valores de W correspondentes a situação inicial e após um dado tratamento térmico.

FIGURA 17:
Esquema ilustrativo do cálculo de K_{ind} a partir das curvas de magnetização.

A curva de magnetização ($B \times H$) é obtida usando-se um Traçador de Curvas de Histerese (TCH). Este é um equipamento cujo protótipo foi desenvolvido ao longo de meu mestrado⁴⁰. Posteriormente, foi aperfeiçoado pelo Eng. M.S. Lancarotte, tornando-se um equipamento compacto e com muitos recursos. Existem atualmente 5 desses equipamentos em operação, sendo 2 em nosso laboratório; 1 na Divisão de Metalurgia do IPT, São Paulo; 1 na indústria Eletrometal, Sumaré e outro no Instituto de Estudos Avançados do CTA, São José dos Campos.

O diagrama de blocos do circuito elétrico do TCH está representado na figura 18. Ele consta de um circuito com a

FIGURA 18:

Diagrama de blocos do circuito elétrico do traçador de curvas de histerese (TCH).

finalidade de excitar magneticamente a amostra, através do amplificador de corrente A1, fornecendo um sinal elétrico ao enrolamento primário. Este sinal pode ser proveniente de um gerador de rampa adequado para se obter curvas de indução inicial ou de um gerador senoidal operando de 0.01 a 1000 Hz. No diagrama, R_s representa quatro resistores calibrados, de manganina, que podem ser selecionados através de uma chave. Dessa maneira podemos escolher dentre quatro valores de fundo de escala para a corrente (i) de saída de A1: 5, 50, 500 e 5000 mA. O campo magnético (H) fornecido pelo enrolamento primário é dado por

$$H = n_p \cdot i , \quad \text{III.3}$$

onde n_p é a densidade linear de espiras no enrolamento primário.

O próximo estágio do equipamento diz respeito ao tratamento do sinal proveniente do enrolamento secundário (*pick-up*). Este é injetado num amplificador (A2) com alta impedância de entrada e posteriormente pode ser enviado diretamente ao sistema de retenção e amostragem ou ser integrado por A3 ao longo do tempo.

O sinal elétrico induzido (ϵ) no *pick-up* é proporcional ao número de espiras no enrolamento secundário (N_s) e à derivada temporal do fluxo magnético, o qual contém uma componente vinda da amostra e outra da indução magnética do ar no interior do *pick-up*. Após a integração desse sinal, obtemos uma tensão (v) proporcional à N_s , à área de secção reta da amostra (A), à indução magnética (B) e ao inverso da constante de tempo do integrador ($G = R \cdot C$). Dessa maneira podemos calcular a indução magnética como:

$$B = \frac{G \cdot v}{N_s \cdot A} , \quad \text{III.4}$$

onde G pode ser comutado no painel do equipamento entre os valores 10^{-3} e 10^{-4} s.

Temos também no TCH um sistema de retenção e amostragem com dois canais, para v e i . Estes são controlados por um gerador de atrasos (gerador de amostragem), que pode ser operado manualmente para a seleção do ponto da curva de histerese a ser amostrado ou automaticamente, através de um sistema de varredura cuja taxa é definida no painel do instrumento.

Como saída dos sinais o TCH apresenta as seguintes

opções:

1. Sinais analógicos de v e i , respectivamente enviados aos canais y e x do osciloscópio, que permitem a visualização da curva de histerese em tempo real. O pulso do gerador de amostragem é injetado no canal z do osciloscópio, evidenciando o ponto da curva de histerese que está sendo amostrado.
2. A saída para o registrador xy pode ser selecionada entre saída em tempo real, adequada para curvas de histerese geradas a frequências inferiores a 1 Hz ou os sinais amostrados, quando se trabalha com frequências superiores.
3. O TCH tem incorporado dois multímetros digitais de 4 1/2 dígitos, usados para se medir os valores de v e i . Através de uma chave no painel pode-se selecionar a medida em tempo real ou do sinal amostrado. Esses multímetros possuem saídas digitais do tipo BCD, que são utilizadas no item seguinte.
4. Um cartão de interfaceamento do tipo serial permite a comunicação digital entre o TCH e um microcomputador PC-compatível. Esta transmite ao microcomputador os valores de v e i medidos pelos multímetros digitais, assim como o estado da chave seletora da constante de tempo (G) do integrador.

Um programa estruturado de acordo com o diagrama de blocos da figura 19 e desenvolvido em linguagem C permite a aquisição automática dos dados do TCH. O programa consiste em seis rotinas independentes que permitem a definição dos parâmetros da tomada de dados; a aquisição dos dados; a montagem e impressão dos gráficos e o salvamento e recuperação desses dados em discos magnéticos.

FIGURA 19:
Estrutura do programa de aquisição de dados do traçador de curvas de histerese (TCH).

Na figura 20.a) e b) temos um detalhamento dessas rotinas. Em a) estão duas rotinas principais, que serão melhor descritas e em b) os outros utilitários necessários. A rotina "PARÂMETROS" permite a definição das escalas do gráfico B x H; a seleção entre montagem toroidal ou solenoidal, com a leitura de seus parâmetros (n_p , N_s e correção_do_ar); as entradas da área de secção reta da amostra, do ganho do integrador, se estamos trabalhando com curva de magnetização ou de histerese e do fator de escala usado no multímetro medindo B; além de permitir a digitação de um pequeno texto com observações, que é anexado ao arquivo de dados experimentais.

A rotina "AQUISIÇÃO" usa as informações fornecidas por "PARÂMETROS" para calcular as escalas e estruturar os gráficos na tela do micro. Em seguida tem início a aquisição de dados

FIGURA 20.a:
Rotinas "AQUISIÇÃO" e "PARÂMETROS" do TCH.

FIGURA 20.b:
Rotinas "SALVA_DADOS"; "LÊ_DADOS"; "IMPRIMIR" e "GRÁFICO", do TCH.

propriamente dita, que ocorre a uma taxa de 2,5 pontos por segundo. Os dados enviados pelos multímetros estão codificados em BCD (binary coded decimal). Em cada amostragem é necessário a transferência de seis bytes, arranjados de acordo com a descrição da figura 21. Após a decodificação, descontamos a componente devido ao efeito do ar sobre o sinal induzido no *pick-up*. Para solenóides, essa componente é subtraída pelo programa, a partir de dados obtidos em medidas realizadas sem amostra, os quais apresentam um comportamento linear em relação ao campo magnético aplicado e portanto podem ser facilmente descritos por uma equação de reta.

FIGURA 21:

Estrutura de transferência dos dados do TCH.

Com os dados já devidamente corrigidos podemos calcular H , B e μ ; apresentá-los na tela e atualizar o gráfico. Na figura 22 e 23 apresentamos as impressões da tela do micro, respectivamente para a curva de histerese e de magnetização. Na

FIGURA 22:

Tela do programa TCH, apresentando uma curva de histerese.

figura 22 temos do lado esquerdo da tela, o menu do programa, enquanto na figura 23 temos no mesmo lado a janela com os dados sendo adquiridos. Nesta janela temos na primeira linha: i e v ; na segunda: H e B e na terceira: o número de pontos já adquiridos e o valor de μ . Posteriormente esses dados podem ser arquivados, impressos ou analisados com o intuito de se extrair os parâmetros magnéticos, tais como: campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s), remanência (m_r), permeabilidades inicial (μ_i) e máxima (μ_{max}), perdas e trabalho de magnetização (W).

Uma vez que trabalhamos com amostras finas e longas, por uma questão de facilidade de operação optamos por cons-

FIGURA 23:

Tela do programa TCH, apresentando uma curva de magnetização.

truir os enrolamentos na forma solenoidal. Isto torna a amostra sensível ao campo magnético terrestre (H_T). Para contornar este problema o TCH conta com uma fonte de corrente contínua auxiliar, de intensidade ajustável, que alimenta um enrolamento auxiliar concêntrico ao enrolamento primário, cuja função é fornecer um campo magnético constante que compense H_T . O sistema de bobinas tem seu eixo alinhado com a direção de H_T . A centralização da curva de histerese na tela do osciloscópio é o critério de qualidade da compensação do campo magnético terrestre.

III.2.2 - MEDIDAS NO MPI

No Instituto de Física do Max-Planck Institut (MPI)

de Stuttgart, RFA, estudamos o comportamento da anisotropia induzida em tratamentos térmicos com tensão mecânica aplicada e posteriormente sem a aplicação de tensão.

Neste estudo trabalhamos com fitas amorfas de $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ pré-tratadas em atmosfera de He, à 673 K durante 30 minutos.

Usamos oito amostras cortadas consecutivamente do carretel, com 45 mm de comprimento. Elas foram submetidas a tratamentos térmicos sob tensão mecânica de $4,6 \times 10^2$ MPa, durante 1 hora. Cada amostra foi tratada a uma diferente temperatura, na faixa de 473 a 658 K. Posteriormente elas foram novamente tratadas às mesmas temperaturas, por 1 hora, porém sem tensão aplicada. Após cada um desses tratamentos térmicos, a curva de histerese foi obtida usando-se um coercímetro Foerster.

III.2.2.1 - FORNO PARA TRATAMENTO TÉRMICO SOB TENSÃO

Para a execução desse estudo, adaptamos um forno já existente no MPI, para a aplicação de tensão à amostra, durante o tratamento térmico.

Este forno é montado verticalmente e possui a câmara da amostra construída com um tubo de quartzo de 30 mm de diâmetro. Este tubo foi cortado e "flangeado" em sua extremidade inferior, o que permitiu que acomodássemos uma extensão de cerca de 80 cm na câmara da amostra. Assim pudemos aplicar a tensão, dependurando uma massa de cobre de 982 g à amostra. O porta-amostra foi construído com guias que evitavam torções na amostra.

Na figura 24 temos um desenho esquemático desse forno.

A estabilidade térmica do forno era de décimos de °C, fruto do uso de um controlador de temperatura tipo PID e da existência de um tubo de cobre dentro do forno, disposto concentricamente ao porta-amostra. O sensor de temperatura, do tipo PT-100, estava preso a esse tubo. Também concentricamente, porém externamente ao enrolamento aquecedor, havia um segundo tubo de quartzo, dourado internamente, que tornava as perdas de calor para o ambiente bastante pequenas.

FIGURA 24:

Forno para tratamento térmico sob tensão, usado no MPI.

Outra particularidade era o fato da haste ligando o porta-amostra à massa de tração ser longa, permitindo que a amostra fosse removida para a parte fria superior do forno. Assim era

possível se resfriar rapidamente a amostra, sem se remover a tensão aplicada.

A monitoração da temperatura da amostra era feita através de um termopar do tipo Chromel-Alumel instalado no porta-amostra.

III.2.2.2 - MEDIDA DA ANISOTROPIA INDUZIDA

Após cada tratamento térmico a curva de histerese foi medida usando-se um coercímetro Foerster. Este equipamento consiste em um medidor em ponte, de campos magnéticos. Para isso ele possui dois sensores de campo magnético alinhados axialmente e ligados em contra-série, de tal forma que na presença de um campo magnético uniforme o sinal de saída é zero. Colocando-se esses sensores radial e simetricamente em relação ao eixo da amostra, próximo de sua extremidade, a magnetização da amostra provocará uma perturbação no campo magnético externo, que desbalanceará os sinais dos sensores. O nível de sinal de saída é proporcional ao nível de magnetização na amostra. O equipamento deve ser calibrado para cada amostra, a partir de seu valor de M_s .

Na figura 25 temos três curvas de histerese obtidas sucessivamente com a mesma amostra, após o pré-tratamento à 400°C por 30 minutos; após o tratamento com tensão de 460 MPa à 310°C por 1 hora e após o tratamento sem tensão à 310°C por 1 hora. A partir dessas curvas podemos determinar o valor da permeabilidade (μ) em cada caso. A energia de anisotropia induzida pode ser calculada usando-se a expressão

$$K_{ind} = \frac{M_s^2 \cdot (\mu^{-1} - \mu_i^{-1})}{2\mu_0}, \quad \text{III.5}$$

onde μ_i é a permeabilidade da amostra pré-tratada e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Tm/A. Cabe ressaltar que as amostras eram curtas, apresentando um efeito desmagnetizante acentuado, como pode ser notado na figura 25. Porém o seu efeito é idêntico nas três condições da amostra e assim não interfere no cálculo de K_{ind} .

FIGURA 25:
Curvas de histerese obtidas no coercímetro Foerster, para:
1) amostra pré-tratada;
2) após tratamento com tensão e
3) após relaxamento.

III.3 - "AFTER-EFFECT" MAGNÉTICO

As medidas de MAE foram realizadas em um equipamento⁴² existente no MPI. Este é constituído de um circuito oscilante LC, com a amostra colocada no interior do indutor. Dessa maneira a frequência de ressonância (ν) do circuito depende da permeabilidade

de da amostra, de acordo com a expressão

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad , \quad \text{III.5}$$

onde C é o valor do capacitor e L é o valor da indutância da bobina, que é dada por

$$L = L_o \cdot \left(\frac{A_f}{A_s} \cdot \mu + 1 \right) \quad , \quad \text{III.6}$$

onde A_f e A_s são as áreas de secção reta da fita amorfa e do solenóide, respectivamente; μ é a permeabilidade inicial da amostra e L_o é a indutância da bobina sem amostra, dada por

$$L_o = \frac{N^2 \cdot A_s \cdot \mu_o}{l} \quad , \quad \text{III.7}$$

onde N é o número de espiras e l o comprimento da bobina.

Juntando-se as expressões III.5, 6 e 7 temos

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2 L_o C} \cdot \left(\frac{A_f}{A_s} \cdot \mu + 1 \right)^{-1} \quad , \quad \text{III.8}$$

para a bobina com amostra e

$$\nu_s^2 = \frac{1}{4\pi^2 L_o C} \quad , \quad \text{III.9}$$

sem amostra. E temos para a relutividade (r)

$$r(t, T) = \frac{1}{\mu(t, T)} = \frac{A_f}{A_s} \cdot \frac{\nu^2}{\nu_s^2 - \nu^2} \quad . \quad \text{III.10}$$

Como o MAE é definido por Kronmüller como a variação relativa da relutividade, então temos

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r(t, T) - r_o(T)}{r_o(T)} \quad , \quad \text{III.11}$$

com $r_o(T)$ sendo o valor da relutividade no instante inicial à temperatura T.

Das expressões III.10 e 11, pode-se ver que a partir da monitoração da frequência de oscilação do sistema podemos extrair o comportamento cinético do MAE.

Na figura 26.a) temos o diagrama de blocos do sistema de medida do MAE. A frequência do oscilador é medida por um frequencímetro com 6 dígitos, cuja saída digital está ligada a um microcomputador padrão Atari. Este recebe também a informação vinda do multímetro digital, acoplado a um sensor do tipo PT-100, relativa a temperatura da câmara da amostra. Com estes dados e as condições de operação definida pela usuário, o microcomputador gerencia todo o sistema de medidas. A câmara da amostra é basicamente um forno operando em atmosfera de He, com a temperatura na faixa de 300 a 500 K, com estabilidade de 0,1 K. Os enrolamentos

FIGURA 26:

- a) Diagrama esquemático do sistema de medidas do MAE.
- b) Arranjo experimental para aplicação de tensão durante a medida do MAE.

aquecedores são montados perpendicularmente à bobina do oscilador para minimizar sua interferência.

Uma vez que pretendíamos estudar os efeitos de tensões mecânicas sobre o MAE, foi necessário fazer modificações na câmara da amostra. Na figura 26.b), temos o esquema da nova configuração da câmara da amostra. A amostra é presa entre dois mordentes, sendo um fixo numa das flanges da câmara e o outro ligado a um parafuso micrométrico, através de uma mola. Com o parafuso micrométrico, foi possível tensionar a amostra, sendo o valor da tensão aplicada determinada pela deformação da mola. A calibração da mola foi feita com massas aferidas e obtivemos para a constante elástica o valor 17,2 N/m. Com o uso da mola para tracionar a amostra dois problemas surgiram. Um era de alinhamento da amostra dentro da bobina, provocando atrito entre ambas. Isto foi resolvido com a colocação de uma guia para o mordente. O outro problema era a tendência da mola de provocar torções na amostra, quando esticada. A fixação de um ponteiro de arame no mordente fornecia a referência para remover este problema, pois era possível girar todo o corpo do parafuso micrométrico, relaxando a torção da mola e da amostra.

III.4 - CÁLCULO NUMÉRICO E AJUSTES DOS DADOS

No capítulo II temos as expressões teóricas II.30 e II.20, respectivamente para a cinética de K_{ind} e de Δr , para o caso onde apenas os processos reversíveis estão presentes. Ambas têm o mesmo tipo de dependência temporal $G_R(t)$, dada pela

expressão II.18. Nos dois casos temos uma constante dependente da temperatura multiplicando a parte temporal G_R . Esta constante, que representa o valor de saturação da respectiva propriedade, é conceitualmente diferente para as duas grandezas, mas do ponto de vista do ajuste numérico dos dados, será tratada igualmente por $Y_{sat}(T)$.

Nos casos envolvendo processos irreversíveis, teríamos o produto de G_R e G_A , ver expressão II.19. Poderíamos obter G_R a partir de amostras pré-tratadas, onde apenas processos reversíveis estivessem presentes e então usaríamos este resultado para isolar G_A e calculá-lo. Uma vez que G_A é funcionalmente semelhante a G_R , o mesmo programa pode ser usado no ajuste dos dados experimentais de ambos os casos.

Farei a descrição do programa supondo que há apenas processos reversíveis. Neste caso temos então:

$$Y(t, T) = Y_{sat}(T) \cdot \int_0^{\infty} P(Q_R) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \right] \cdot dQ_R , \quad \text{III.12}$$

onde $Y(t, T)$ representa o valor da K_{ind} após um tratamento térmico de t segundos à temperatura T ou o valor do $\Delta r/r_0$ no instante t segundos após a desmagnetização, na temperatura de medida T .

Para as fitas amorfas o espectro de energias de ativação $P(Q_R)$ é contínuo. Podemos subdividi-lo em N_j intervalos de largura ΔQ e então fazermos a aproximação de que $P(Q_R)$ é constante em cada intervalo. Dessa maneira podemos reescrever a expressão III.12 em termos de uma somatória,

$$Y(t, T) = Y_{sat}(T) \cdot \sum_{i=1}^{N_j} P(Q_i) \cdot \int_{Q_i}^{Q_{i+1}} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \right] \cdot dQ_R , \quad \text{III.13}$$

onde o intervalo total da energia de ativação a ser estudado é $[Q_1, Q_{N_j+1}]$ e deve ser escolhido convenientemente, de maneira a conter todos os processos relevantes.

Na expressão III.13, integrando-se o primeiro termo dentro do colchete, obtemos como resultado ΔQ . Assim a somatória pode ser desmembrada em duas, sendo que a primeira delas nos fornece a condição de normalização:

$$\sum_{i=1}^{N_j} P(Q_i) \cdot \Delta Q = 1 \quad . \quad \text{III.14}$$

Dessa maneira III.13 passa a ser escrita

$$Y(t, T) = Y_{\text{sat}}(T) \cdot \left\{ 1 - \sum_{i=1}^{N_j} P(Q_i) \cdot \int_{Q_i}^{Q_{i+1}} \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \cdot dQ_R \right\} \quad , \quad \text{III.15}$$

onde, τ_R é dado por II.6.

Fazendo-se a mudança de variável $u = t/\tau_R$, a integral na expressão acima fica igual a:

$$kT \int_{t/\tau_R^{i+1}}^{t/\tau_R^i} \frac{e^{-u}}{u} \cdot du = kT \cdot \left[\text{EI}\left(\frac{t}{\tau_R^{i+1}}\right) - \text{EI}\left(\frac{t}{\tau_R^i}\right) \right] \quad , \quad \text{III.16}$$

onde definiu-se

$$\text{EI}(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} \cdot du \quad . \quad \text{III.17}$$

Substituindo-se III.16 em III.15 temos:

$$Y(t, T) = Y_{\text{sat}}(T) \cdot \left\{ 1 - kT \sum_{i=1}^{N_j} P(Q_i) \cdot \left[\text{EI}\left(\frac{t}{\tau_R^{i+1}}\right) - \text{EI}\left(\frac{t}{\tau_R^i}\right) \right] \right\} \quad , \quad \text{III.18}$$

Por uma questão de otimização do tempo de cálculo, multiplicamos e dividimos a somatória em III.18 por ΔQ e em segui-

da substituímos o produto $P(Q_i) \cdot \Delta Q$, simplesmente por $P(Q_i)$, obtendo a expressão de trabalho para o comportamento cinético de K_{ind} e $\Delta r/r_o$, como:

$$Y(t, T) = Y_{sat}(T) \cdot \left\{ 1 - \frac{kT}{\Delta Q} \sum_{i=1}^{N_j} P(Q_i) \cdot \left[EI\left(\frac{t}{\tau_{R,i+1}}\right) - EI\left(\frac{t}{\tau_{R,i}}\right) \right] \right\}, \quad \text{III.19}$$

com a condição de normalização reescrita para:

$$\sum_{i=1}^{N_j} P(Q_i) = 1. \quad \text{III.20}$$

Os parâmetros a serem ajustados a partir dos dados experimentais são: os N_j valores de $P(Q_i)$; o valor de τ_{oR} , que está embutido na expressão de $\tau_{R,i}$ e os N_{data} valores de $Y_{sat}(T)$, onde N_{data} é o número de curvas isotérmicas de K_{ind} ou $\Delta r/r_o$. Para uma boa definição do valor de τ_{oR} , devemos ter $N_{data} \geq 3$, enquanto que para se ter uma primeira visão da forma do espectro de $P(Q_i)$, a faixa de energias de ativação deve ser dividida em cerca de 10 intervalos ($N_j \geq 10$). Isso nos leva a um número mínimo de 14 parâmetros a serem ajustados.

Na construção do programa de ajustes, usamos a rotina ZXSSQ, do pacote matemático IMSL. Este pacote possui versões para todas as marcas de computadores, inclusive para microcomputadores do tipo PC. Em função do uso da rotina ZXSSQ, os nossos programas de ajuste foram desenvolvidos em Fortran.

A rotina ZXSSQ⁴³ é de regressão não-linear e ajusta N variáveis a partir de M funções, buscando minimizar a soma dos quadrados dos erros. Para isso ela usa o algoritmo de diferença finita de Levenberg-Marquardt.

Na figura 27 temos o diagrama de blocos do programa

FIGURA 27:

Diagrama de blocos do programa AJRL.

AJRL, de ajuste da expressão III.19 aos dados experimentais e no anexo 1 apresentamos uma listagem completa do mesmo. Este programa consiste numa etapa inicial de entrada dos dados experimentais, como: número de curvas isotérmicas (N_{data}); suas temperaturas $[Temper(j)]$ e número de pontos de cada curva $[M(j)]$; assim como os valores do tempo transcorrido $[T(i)]$ e respectivamente da grandeza sob análise $[Y(T, Temper)]$, para cada ponto experimental. Em seguida são definidos os critérios de parada da rotina de ajuste, que são: número de dígitos significativos (NSIG); diferença relativa na soma dos quadrados dos resíduos (EPS) e número máximo de chamadas da subrotina FUNC (MAXFN). Fixamos a faixa de energias de ativação $[E_{inf}, E_{sup}]$ e o número de intervalos em que esta será

dividida N_j . E finalmente escolhemos valores iniciais convenientes para as variáveis a serem ajustadas: τ_{OR} ; $Y_{sat}(T)$ e $P(Q_i)$.

O próximo passo é acionarmos a rotina ZXSSQ, com os parâmetros e informações acima. ZXSSQ exige uma rotina denominada FUNC, cuja função é calcular as diferenças $[RES(T,TEMPER)]$ entre os valores experimentais $[Y(T,TEMPER)]$ e os calculados $[Y_{calc}(T,TEMPER)]$ através da expressão III.19. O cálculo de $EI(x)$, como dado por III.17 é feito usando-se uma outra rotina do pacote IMSL, que é a MMDEI⁴⁴. Foi dada também à FUNC a função de apresentar graficamente na tela do micro, os valores atualizados a cada iteração, dos parâmetros sendo ajustados. O que nos permite a monitoração da evolução dos valores dos parâmetros, propiciando a redução do tempo gasto nos ajustes, pela interrupção dos ajustes convergindo para soluções fisicamente não aceitáveis.

O último passo do programa é o salvamento dos resultados em discos magnéticos. Na figura 28 temos um exemplo do tipo de arquivo de saída, gerado pelo programa AJRL.

Desenvolvemos também um outro pequeno programa, denominado TERM, cujo diagrama de blocos se encontra na figura 29. Este programa tem a função de gerar um conjunto de pontos, a partir do arquivo de saída do programa AJRL. Podemos então construir um gráfico comparativo entre os dados experimentais e os valores calculados com o espectro de energias de ativação ajustado. O principal critério de qualidade dos ajustes efetuados é a semelhança entre a curva calculada e a experimental.

Recentemente desenvolvemos um programa em linguagem C, denominado FIT, que tem a função de permitir um refinamento nos

Condições do ajuste para os dados do arquivo U:\AJUSTES\mn4a.ani
 Norma do Gradiente = .20301E+01
 Numero de chamadas de FUNC = 426.
 Numero de digitos significativos = .55
 Valor do parametro de Marquardt = .17973E+01
 Numero de iteracoes realizadas = 32.
 Criterio de convergencia satisfeito = 2
 Erro = 0
 Soma dos quadrados dos residuos = .44257E+03
 Qui Quadrado = .37189E+01

Valores ajustados de N(tau) para 18 janelas

I	E	N(E)
1	1.000000	.006462
2	1.033333	.001015
3	1.066667	.065276
4	1.100000	.036342
5	1.133333	.033117
6	1.166667	.060283
7	1.200000	.095348
8	1.233333	.067798
9	1.266667	.021235
10	1.300000	.061684
11	1.333333	.119296
12	1.366667	.122475
13	1.400000	.102119
14	1.433333	.077071
15	1.466667	.047784
16	1.500000	.025322
17	1.533333	.027055
18	1.566667	.087041
SOMATORIO=		1.056723

Valor ajustado para Tau0= .168688E-07 Seg.
 Intervalo de Energia: de 1.00 a 1.60eV
 Valor inicial de Tau0= .100000E-07 Seg.
 com Y(t) --> 1

Valor ajustado para 4 arquivos de dados	temperatura (K)	inicial
constante multiplicativa		
24.6365	598.00	40.0000
97.5275	543.00	80.0000
137.5402	513.00	100.0000
60.3416	573.00	70.0000

Residuos das m equacoes

I	RESTO	I	RESTO	I	RESTO	I	RESTO
1	-.5982425	2	.9448943	3	1.1336720	4	-6.2553440
5	4.1568260	6	2.3351330	7	-2.0394790	8	3.1458860
9	3.2222740	10	2.7903970	11	2.0531160	12	3.1715840
13	2.5113530	14	-4.0781110	15	.4094305	16	-1.7145200
17	-2.2681340	18	.0713070	19	-1.4070220	20	-1.1457860
21	-.5653719	22	-1.8012870	23	.9756987	24	.6580266
25	.6241931	26	-4.7977210	27	-2.9829890	28	-7.1046750
29	-8.3618130	30	11.3799100	31	-.1571806	32	3.1640420

FIGURA 28:

Arquivo de saída do programa AJRL.

FIGURA 29:

Diagrama de blocos do programa TERM.

resultados fornecidos por AJRL. Este programa tem as mesmas capacidades de cálculo do TERM, mas acrescenta recursos gráficos de tela, de maneira que é possível se visualizar simultaneamente na tela do micro, o gráfico com o espectro de energias de ativação e outro com os dados experimentais superpostos às curvas calculadas do espectro. Na figura 30 temos uma cópia da tela do micro, apresentando esses recursos. Na parte esquerda da figura temos o gráfico com o espectro de energias, à direita o gráfico com os dados e as curvas calculadas e na região central da tela os valores dos outros parâmetros ajustados, como τ_{OR} e $Y_{sat}(T)$. Embaixo do gráfico dos dados, temos a somatória de $P(Q_i)$, que na situação ideal deveria ser igual a 1.

FIGURA 30:

Tela do programa de ajustes finos FIT.

Outra facilidade do programa é que podemos alterar individualmente os valores dos parâmetros e visualizar o seu efeito sobre a curva calculada. Dessa maneira podemos fazer um ajuste fino nos espectros de energias de ativação. Na figura 31 está dado o diagrama de blocos do programa FIT. Ele é composto de quatro rotinas independentes: CÁLCULO; PARÂMETROS (alterar); SALVAR (dados, parâmetros e curvas calculadas) e LER (dados e parâmetros). Ao final de cada uma dessas rotinas os gráficos são reconstruídos automaticamente.

FIGURA 31:
Diagrama de blocos do programa FIT.

IV. ANISOTROPIAS INDUZIDAS

Neste capítulo discutiremos os resultados experimentais e respectivas análises, para anisotropias induzidas sob diferentes condições de tratamento térmico.

IV.1 - TRATAMENTO ISOTÉRMICO, $T_A < T_C$

Este estudo foi realizado com amostras de composição $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, nas condições as cast (AC) e pré-tratada (PT) à 400°C por 30 minutos, em atmosfera de Ar. Como pode ser visto na tabela III.3, esta liga apresenta $\lambda_s \approx -0,1 \times 10^{-6}$ e $T_C = 368^\circ\text{C}$.

Tratamentos térmicos isocrônicos, de 1 hora cada mostraram a existência de um pico de indução de anisotropia à temperatura de cerca de 260°C . Em vista disso, os tratamentos isotérmicos, foram realizados nas temperaturas de 192, 227 e 250°C . Para cada um desses tratamentos isotérmicos foi usada uma amostra diferente. Estas têm ~ 310 mm de comprimento, o que é suficiente para evitar os efeitos do fator desmagnetizante ($\sim 2 \times 10^{-6}$) sobre os valores das propriedades magnéticas medidas.

Os tratamentos térmicos foram realizados no forno descrito no item III.2.1.1. Após cada tratamento térmico a amostra era removida do forno, resfriada rapidamente em ar e em seguida

colocada no TCH. No TCH era obtida a curva de magnetização usando-se uma frequência de trabalho de 10 Hz e campo magnético progressivamente crescente, até 1000 A/m. Destas curvas é possível extrair a energia de anisotropia efetiva K_{eff} , o valor da permeabilidade máxima μ_{max} e o valor da indução de saturação B_s . Medimos também a dependência do campo coercivo H_c com a frequência do campo magnético aplicado e a indução remanente B_r .

Na figura 32 temos em a) a dependência de K_{ind} , H_c e o inverso de μ_{max} em relação ao tempo de tratamento térmico (t_A) e em b) B_r e B_s em função de t_A . Esses dados foram obtidos a 250°C e são típicos do comportamento dessas propriedades nas temperaturas usadas. Na figura 32.b) vemos que tanto B_s como B_r se mantêm constantes. Isto é uma indicação de que a estrutura de domínios presente na amostra AC, não deve estar se alterando após os sucessivos tratamentos térmicos. Este fato conduz à idéia que o trata-

FIGURA 32:

Dependência das propriedades magnéticas em função do tempo térmico.

- a) H_c , K_{ind} e μ_{max}^{-1} .
b) B_s e B_r .

mento térmico está produzindo uma estabilização na estrutura de domínios presente inicialmente na amostra.

Quanto a figura 32.a), observamos que as três propriedades têm comportamentos bastante semelhantes, em média. $1/\mu_{\max}$ e H_C apresentam muita flutuação, decorrente do aparecimento de grandes saltos de Barkhausen durante o tratamento térmico, como pode ser visto nas curvas de magnetização apresentadas na figura 33. Por outro lado, a K_{ind} por ser uma medida relativa ao volume todo da amostra, é menos sensível a essas flutuações de caráter local, apresentando assim um comportamento mais regular e portanto, mais adequado à análise através do modelo teórico.

Temos na figura 33 curvas típicas de magnetização, obtidas durante o tratamento isotérmico à 192°C e após diferentes tempos de tratamento. Os saltos de Barkhausen que aparecem nas curvas 3, 4 e 5 são devidos ao estabelecimento de uma anisotropia de estabilização das paredes de domínios. Esta pode ter um caráter helicoidal, aparecendo ao longo das paredes separando domínios.

FIGURA 33:

Curvas de magnetização para diferentes tempos de tratamentos térmicos:

- 1) "as-quenched";
- 2) 10 minutos;
- 3) 145 minutos;
- 4) 735 minutos;
- 5) 18045 minutos.

longitudinais¹⁶. Desta maneira surge na amostra linhas de defeitos que tendem a aprisionar as paredes de domínios. Ao magnetizar a amostra, as paredes permanecem presas até que o campo magnético aplicado seja alto o suficiente para vencer a barreira de potencial do defeito. Então ocorre o salto da parede, com a respectiva magnetização brusca. Este processo é próprio de regiões da amostra onde a magnetização se dá por deslocamento de paredes de domínios. Na região de altos campos magnéticos, onde o processo de magnetização é caracteristicamente por rotação dos domínios, o comportamento da amostra é regular.

A anisotropia induzida K_{ind} após cada tratamento térmico foi determinada como o trabalho de magnetização, usando-se campos magnéticos de até 300 A/m. Na figura 34 temos os valores obtidos de K_{ind} em função do tempo de tratamento térmico. Apresentamos os resultados para as temperaturas de 192, 227 e 250°C para

FIGURA 34:

Anisotropia induzida em função do tempo de tratamento térmico para as condições:

- (■) "as-quenched", $T_a = 192^\circ\text{C}$;
- (▲) "as-quenched", $T_a = 227^\circ\text{C}$;
- (●) "as-quenched", $T_a = 250^\circ\text{C}$;
- (□) pré-tratada, $T_a = 192^\circ\text{C}$.

As linhas cheias representam os ajustes teóricos.

amostras *as cast* e 192°C para a amostra pré-tratada à 400°C por 30 minutos. As linhas cheias representam ajustes teóricos e serão discutidos posteriormente.

A anisotropia induzida no material pré-tratado é muito pequena ($\sim 1 \text{ J/m}^3$) e é da mesma ordem de grandeza da incerteza de nossas medidas. Por outro lado, embora a anisotropia induzida nas amostras *as cast* seja bem maior ($\sim 30 \text{ J/m}^3$), ela é significativamente menor que os valores obtidos pelo Sr. Aguinaldo M. Severino^{31,45} ($150 - 200 \text{ J/m}^3$) para a mesma composição, porém com a aplicação de um campo magnético suficiente para saturar a amostra, transversalmente ao seu eixo. Um outro resultado encontrado pelo Sr. A. M. Severino relaciona-se aos tratamentos térmicos sob campo magnético transversal em amostras pré-tratadas à 400°C por 10 minutos. Neste caso ele obteve valores para a anisotropia induzida de $\sim 150 \text{ J/m}^3$, cerca de 100 vezes superiores aos valores apresentados na figura 34, para a amostra pré-tratada.

Voltando-se a figura 34, os dados para a amostra pré-tratada parecem indicar que a densidade de equilíbrio de pares atômicos móveis [$c_p(\infty)$] após o pré-tratamento é nula, uma vez que a anisotropia induzida é praticamente nula. Porém essa conclusão seria inconsistente com os dados apresentados pelo Sr. A. M. Severino, onde a anisotropia induzida sob campo magnético para a amostra pré-tratada é superior a 50% do respectivo valor para a amostra *as cast*. Dessa maneira, necessitamos fazer uma análise mais aprofundada desses comportamentos.

Serão consideradas quatro situações distintas, obtidas para diferentes amostras de $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, nas condições *as cast* e pré-tratada, após os tratamentos isotérmicos

com e sem campo magnético transversal aplicado. Na tabela IV.1 fornecemos algumas características experimentais relevantes para essa análise.

Tabela IV.1 - Alguns parâmetros magnéticos experimentais para tratamentos isotérmicos em amostras de $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$.

campo magnético	sem		com	
condição da amostra	AC	PT	AC	PT
$B_r(t=0)/B_s$	~60%	~80%	~60%	~80%
$B_r(t)$	constante		decrecente	
$K_{ind}(t \rightarrow \infty) \text{ [J/m}^3\text{]}$	~30	~1	~200	~150

Começaremos analisando a condição *as cast*, onde a estrutura de domínios deve ser consequência preponderantemente do fator de forma e da distribuição das tensões internas originadas no processo de produção da amostra. Quanto aos eventuais ordenamentos magnéticos, inicialmente a distribuição de população das direções possíveis dos eixos dos pares atômicos magnéticos deve ser isotrópica. Dessa maneira em cada região da amostra haverá uma direção preferencial para a orientação do domínio.

Durante o tratamento térmico sem campo magnético aplicado, ao mesmo tempo que ocorre uma relaxação das tensões internas, haverá um reordenamento dos eixos dos pares atômicos, no sentido de reduzir a energia magnética. Esse reordenamento vem privilegiar as direções dos eixos de pares mais próximas da direção da magnetização do domínio. Isto significa um aumento da anisotropia e uma estabilização da direção de magnetização do

domínio. Assim, ao mesmo tempo que a remanência se mantém constante, temos um aumento na energia de anisotropia efetiva, cuja contribuição numérica vem dos domínios onde a magnetização se dá por rotação de sua direção. Esses domínios são os transversais ao eixo da fita e representam cerca de 40% do volume da amostra.

Para a amostra *as cast* submetida a tratamento térmico com campo magnético transversal, a estrutura de domínios inicial não é preponderante, uma vez que a magnetização em todo o volume da amostra foi rodada para a direção transversal ao eixo da fita, durante o tratamento térmico. Dessa maneira o processo de reordenamento magnético levará a direção do eixo de pares atômicos de uma direção próxima a inicial da magnetização do domínio, para outra próxima a direção do campo magnético durante o tratamento térmico. Assim o aumento da anisotropia efetiva será fruto de dois efeitos:

- 1) Ao longo do tratamento térmico os domínios magnéticos tendem a se reorientar na direção transversal ao eixo da fita, levando a remanência a zero. Isso resulta em um aumento do volume da amostra que contribui para a energia de anisotropia efetiva.
- 2) O processo de reordenamento magnético leva a uma distribuição anisotrópica na população dos eixos de pares atômicos, privilegiando a direção transversal e assim contribuindo também para o aumento da anisotropia efetiva.

No caso de amostras pré-tratadas, em princípio as tensões internas deveriam ser removidas, o que levaria a estrutura de domínios a ser dependente sómente do fator de forma da amostra. Assim teríamos um único domínio na fita, com a magnetização na direção longitudinal e a remanência portanto, sendo igual a 1. No

entanto, na prática não é isso o que acontece, pois regiões da fita com tensões internas muito fortes podem não ser relaxadas. Isto leva à existência de pequenos domínios fortemente anisotrópicos, cujas direções da magnetização não necessariamente são a longitudinal. Os valores que temos encontrado para a remanência nessas amostras pré-tratadas é de ~80%.

Considerando-se agora o tratamento isotérmico abaixo de T_c e sem campo magnético aplicado, para amostras pré-tratadas, o que se espera é o reordenamento magnético dos eixos de pares atômicos móveis. Serão privilegiadas as direções possíveis para os eixos, que estejam mais próximas da direção da magnetização do domínio. Então a variação da energia de anisotropia efetiva deve ser relativamente pequena, já que ela é principalmente influenciada pelos domínios transversais, os quais já possuem uma forte anisotropia inicial. Quanto ao resto da amostra, onde a magnetização é longitudinal, o processo de reordenamento magnético deve ocorrer reforçando a estabilidade da magnetização naquela direção.

Na figura 35 apresentamos curvas de magnetização para uma mesma amostra, sucessivamente nas condições *as cast* (AC), pré-tratada a 400°C por 30 minutos (PT) e após um tratamento isotérmico (TI) a 192°C por 36 horas, sem campo magnético aplicado. A energia de anisotropia induzida, que é dada pela área entre as curvas PT e TI é relativamente pequena ($\sim 1 \text{ J/m}^3$) e reflete os efeitos do reordenamento magnético nos domínios longitudinais.

Para a amostra pré-tratada e após ter sido submetida a um tratamento isotérmico com campo magnético, esperamos resultados significativamente diferentes daqueles do caso ante-

FIGURA 35:

Curvas de magnetização para amostra de $\text{Co}_{70,4}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, sucessivamente nas condições:

(AC) "as-cast"

(PT) pré-tratada (400°C , 30min.)

(TI) após 36 horas à 192°C .

rior. Nos domínios com fortes tensões, pouca indução de anisotropia deve ocorrer, enquanto que no restante da amostra (~80%) o campo magnético transversal levará ao reordenamento magnético dos eixos dos pares atômicos. Embora o volume da amostra em que ocorre o reordenamento para o caso pré-tratado seja maior que no as cast, a anisotropia induzida deve ser menor, pois o pré-tratamento produz uma redução do volume livre na amostra e portanto da densidade de pares atômicos móveis.

Vamos agora analisar os resultados experimentais para o tratamento térmico sem campo magnético, com base no modelo de Kronmüller para a anisotropia induzida. Como visto no capítulo II, temos para a anisotropia induzida as expressões II.30 e II.32, respectivamente para os casos em que apenas processos reversíveis se manifestem e para aqueles em que ambos reversíveis e irreversíveis ocorram simultaneamente.

Para a amostra pré-tratada a expressão adequada seria a II.30, a qual pode ser re-escrita como:

$$K_{ind}(t,T) = A(T) \cdot G_R(t,T) , \quad IV.1$$

onde $A(T)$ é o valor de saturação da anisotropia induzida à temperatura T . Como visto acima, no tratamento sem campo magnético não houve indução de anisotropia e portanto não é possível aplicar a expressão acima.

Este fato associado a razão de cerca de 4 vezes, entre a anisotropia induzida nas amostras *as cast* com e sem campo magnético aplicado, sugerem que comparações entre as intensidades da anisotropia induzida nestas diferentes condições de tratamentos térmicos devem ser feitas tendo em vista a parcela da amostra que efetivamente contribui para a anisotropia induzida. Sendo que a remanência fornece uma indicação dessa parcela.

Para a análise dos dados obtidos com amostras *as cast*, a expressão II.32 pode ser escrita como

$$K_{ind}(t,T) = A(T) \cdot G_R(t,T) + B(T) \cdot G_R(t,T) \cdot G_A(t,T) , \quad IV.3$$

onde $A(T)$ e $B(T)$ seriam os valores de saturação para as parcelas de anisotropia induzida, associada respectivamente aos processos reversíveis e irreversíveis. Voltando-se aos dados do Sr. A. M. Severino para tratamentos térmicos com campo magnético transversal, este obteve $A(T)$ e $G_R(t,T)$ a partir das amostras pré-tratadas. Estes resultados foram então usados⁴⁵ para isolar na expressão IV.3, o fator $[B(T) \cdot G_A(t,T)]$. Do gráfico desses valores em função do tempo de tratamento térmico ele determinou que τ_A é cerca de duas ordens de grandeza menor que τ_R , ou seja, $\tau_A \ll \tau_R$. Isto sugere que $G_A(t,T)$ seja muito pequeno na nossa faixa de

tempos experimentais. Dessa maneira, para essa composição, a expressão IV.3 pode ser simplificada para a mesma forma da expressão IV.1.

Com a expressão IV.1, analisamos os nossos dados experimentais (figura 34) de $K_{ind} \times t_A$ para as amostras as cast sob tratamento isotérmico sem campo magnético aplicado. Substituindo-se II.18 em IV.1 temos a expressão ajustada aos dados experimentais:

$$K_{ind}(t, T) = K_{\infty}(T) \cdot \int P(Q_R) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \right] \cdot dQ_R, \quad \text{IV.4}$$

com τ_R dado pela expressão II.6.

O ajuste aos dados experimentais foi feito usando-se o programa AJRL, descrito no capítulo III. Com esse programa determinamos simultaneamente os valores de $K_{\infty}(T)$ para as três temperaturas de tratamento térmico, o valor de τ_0 e o espectro de energias de ativação $P(Q_R)$. Para a determinação do espectro dividimos o intervalo de energias de ativação entre 1,45 e 1,95, em 20 sub-intervalos. Para cada sub-intervalo o valor de $P(Q_R)$ é suposto constante.

Foram ajustados 24 parâmetros a partir dos 40 pontos experimentais. Além das dificuldades que essa quantidade de parâmetros proporciona, deve-se considerar que a correlação entre as energias de ativação e os tempos de relaxação, dada pela equação de Arrhenius, é intermediada pelo fator pré-exponencial τ_0 . Assim se um dado processo ocorrendo a uma temperatura T tem um tempo de relaxação τ , haverá infinitos pares (τ_0, Q) que poderiam gerar esse valor de τ . Portanto, uma única temperatura de tratamento isotérmico conduz a uma indefinição no valor de τ_0 , bem como

na posição do espectro sobre o eixo de energias de ativação. Por isso é imprescindível que sejam feitos dois ou mais tratamentos isotérmicos, a diferentes temperaturas, para uma melhor definição desses parâmetros.

Apresentamos na figura 36 o espectro de energias de ativação obtido, que possui uma estrutura com dois picos, cujos máximos se encontram em 1,5 e 1,7 eV. O fator pré-exponencial é $\tau_0 = 1,6 \times 10^{-13}$ s, o qual é característico de processos difusivos na escala atômica.

FIGURA 36:
Espectro de energias de ativação para a amostra "as-cast", tratada termicamente sem campo magnético aplicado.

Fizemos uma grande sequência de tentativas de ajuste da expressão teórica aos dados experimentais, onde variamos os valores iniciais dos parâmetros a serem ajustados, particularmente o valor inicial de τ_0 . O que verificamos é que há uma faixa compreendendo cerca de duas ordens de grandeza acima e abaixo de $\tau_0 = 1,6 \times 10^{-13}$ s, para a qual o programa AJRL converge. Por isso

apresentamos o valor do fator pré-exponencial como $\tau_0 = 1,6 \times 10^{-13 \pm 2}$ s. A incerteza deve ser entendida como uma indefinição no posicionamento do espectro sobre o eixo de energias de ativação, ou seja, se adotarmos o valor $1,6 \times 10^{-11}$ s para τ_0 , ainda será possível encontrar um espectro de energias de ativação, semelhante em forma ao da figura 36, porém deslocado cerca de 0,2 eV para baixo no eixo de energias.

Uma vez que não encontramos na literatura referências a energias de ativação obtidas para K_{ind} em amostras *as cast*, tratadas termicamente sem campo magnético aplicado, compararemos nossos resultados a aqueles obtidos de amostras sujeitas a tratamento térmico sob campo magnético. Jagielinski²³ et al. obtiveram para amostras *as cast* um valor médio para a energia de ativação de 1.66 eV e $\tau_0 = 10^{-13}$ s. Esses valores são comparáveis aos apresentados na figura 36. O método de cálculo usado na ref. 23 é bastante simplista, pois associa esse valor médio da energia ao ponto médio de uma curva experimental que não atingiu totalmente a saturação, portanto esse valor médio deve estar subestimado. Nas ref. 46 e 47 encontramos resultados para amostras pré-tratadas e submetidas ao tratamento térmico com campo magnético. Em ambos os casos a energia de ativação é ~2,0 eV, porém os valores do fator pré-exponencial são significativamente diferentes, Jagielinski⁴⁶ obteve $\tau_0 = 4,7 \times 10^{-15}$ s enquanto Ho⁴⁷ et al. apresentou $\tau_0 = 7,8 \times 10^{-17}$ s. Os tempos de relaxação calculados através da equação de Arrhenius, a partir dos valores de Ho et al., são comparáveis aos nossos.

Uma comparação mais interessante pode ser feita com os resultados de Severino et al.⁴⁵, para amostras *as cast* obtidas

do mesmo lote de produção, porém tratadas com campo magnético transversal. Na figura 37, apresentamos da ref. 45 o espectro de energias de ativação. Este possui muita semelhança com aquele da figura 36, apresentando também os dois picos distanciados de $\sim 0,2$ eV e na mesma região do eixo de energia. Este fato parece ser uma característica da composição e sugere a existência de dois tipos diferenciados de processos difusivos ocorrendo na escala atômica.

FIGURA 37:
Espectro de energias de ativação para a amostra "as-cast", tratada termicamente com campo magnético aplicado (ref. 45).

Quanto ao valor do pré-fator ($\tau_0 = 3,9 \times 10^{-11}$ s), este é duas ordens de grandeza maior que o obtido para o tratamento sem campo magnético, que foi $\tau_0 = 1,6 \times 10^{-13}$ s. Para analisar esses resultados, podemos supor que a diferença de energia ($2\Delta_I$) entre o estado inicial e final deve ser diferente, para processos reversíveis ocorrendo com e sem campo magnético, pois as variações respectivas nas direções dos eixos dos pares atômicos são diferen-

tes (como foi discutido nas páginas 75-76). Como em média o deslocamento angular dos eixos de pares deve ser maior no tratamento com campo magnético, as energias magnéticas envolvidas também devem ser maiores. Assim é razoável esperar que a frequência de tentativas de saltos $[(\tau_0)^{-1}]$ seja menor neste caso. Por outro lado as energias de ativação desses processos são características do arranjo atômico naquela região e portanto não devem ser afetadas pela existência ou não do campo magnético durante o tratamento térmico.

Os valores de $K_\infty(T)$ obtidos de nossos ajustes são mostrados na figura 38, em função da temperatura de tratamento térmico. Apresentam uma dependência aproximadamente linear com a temperatura, $K_\infty(T_A) \sim (T_C - T_A)$, como foi também observado por Kronmüller⁴⁸ et al. para a liga amorfa $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$.

FIGURA 38:
Valores de saturação de $K_{ind}(T)$
em função da temperatura de
tratamento térmico.

Usando o espectro de energias de ativação da figura

36, o valor de τ_0 e os valores de $K_\infty(T)$ da figura 38, aplicados na expressão teórica IV.3, calculamos as anisotropias induzidas. Os resultados desses cálculos estão representados através das linhas cheias na figura 34. Podemos ver que existe uma excelente concordância com os resultados experimentais.

Finalmente, aplicamos fatores multiplicativos aos valores calculados da anisotropia induzida, de maneira a adequá-los a amplitude da variação do campo coercivo ao longo dos tratamentos térmicos. Na figura 39 temos os valores experimentais da variação do campo coercivo $[H_C(t) - H_C(0)]$ em função do tempo de tratamento térmico, para as temperaturas 192 e 227°C. As linhas cheias representam os valores recalculados e mostram qualitativamente uma boa concordância com os valores experimentais, apesar da grande flutuação nos dados, devido aos saltos de Barkhausen.

FIGURA 39:

Variação no campo coercivo em função do tempo de tratamento térmico em amostras "as-cast", obtidas às temperaturas:

(■) 192°C;

(▲) 227°C.

As linhas cheias representam cálculos teóricos.

IV.2 - TRATAMENTO ISOTÉRMICO EM LIGAS DE Co-Mn

Apresentaremos agora os resultados experimentais e respectivas análises para o estudo de indução de anisotropia sob campo magnético aplicado transversalmente ao eixo e no plano da fita. Neste caso foram usadas amostras de composição $\text{Co}_{77-X}\text{Mn}_X\text{Si}_{14}\text{B}_9$, com $X=2$ e 6 , as quais foram pré-tratadas à 400°C por 10 minutos, em atmosfera de Ar. Os tratamentos isotérmicos foram realizados em diferentes amostras, às temperaturas 240 , 270 , 300 e 325°C . Para as medidas das propriedades magnéticas usamos o procedimento já descrito em IV.1.

IV.2.1 - $\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$

Começaremos com a amostra de $\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$, onde aproveitaremos para expor as dificuldades inerentes aos procedimentos de ajustes dos dados experimentais. Na figura 40 temos a região de baixos campos das curvas de magnetização obtidas após diferentes tempos de tratamento térmico à temperatura de 240°C . Nesta figura podemos observar a inexistência de saltos de Barkhausen, o que se deve ao campo magnético transversal aplicado durante o tratamento térmico, que elimina os domínios com magnetização longitudinal. Podemos ver também uma forte alteração na curva de magnetização, devido a aplicação do campo magnético durante o tratamento térmico. Esse comportamento reflete uma significativa indução de anisotropia, cuja cinética para $t_A = 240^\circ\text{C}$, pode ser vista na figura 41, juntamente com o comporta-

FIGURA 40:

Curvas de magnetização obtidas após tratamentos térmicos com campo magnético transversal aplicado, à 240°C:

- (A) pré-tratada (400°C-10min.)
- (B) 10 min.
- (C) 30 min.
- (D) 70 min.
- (E) 180 min.
- (F) 729 min.
- (G) 2939 min.

mento da remanência reduzida (m_r) e do inverso da permeabilidade máxima.

De maneira diferente do caso IV.1, onde não havia campo magnético aplicado, vemos na figura 41 que a remanência não permanece constante ao longo do tratamento térmico. Sendo que reduz dos ~85% iniciais para apenas ~10%, evidenciando uma forte alteração na estrutura de domínios presente na amostra. Quanto ao inverso da permeabilidade, a ausência dos saltos de Barkhausen, propicia a regularidade da curva. Esta por sua vez é bastante semelhante a curva de K_{ind} , o que permitiria que fosse usada para a obtenção do espectro de energias de ativação.

Obtivemos os valores de K_{ind} , integrando até um campo magnético de 300 A/m. Os resultados obtidos para as quatro temperaturas de tratamento térmico estão na figura 42, em função do tempo de tratamento. As linhas cheias representam os ajustes

FIGURA 41:

Dependência de (X) K_{ind} , (+) m_r e (☆) μ_{max}^{-1} em função do tempo de tratamento térmico, à temperatura de 240°C.

feitos e serão discutidos a seguir. Em relação a esses dados, podemos relacionar duas fontes de incertezas, que são: o tempo necessário para a estabilização da temperatura do forno, que é de ~2 minutos e portanto é bastante significativo para o primeiro ponto experimental de cada isoterma (10 minutos); e a largura dessas amostras (tabela III.1) que poderia estar influenciando no seu alinhamento em relação ao campo magnético, durante o tratamento térmico.

Com esses dados iniciamos o processo de ajuste do modelo teórico aos dados experimentais. Partindo da discussão já feita em IV.1, como as nossas amostras eram pré-tratadas, usamos novamente a expressão (IV.3). De início, procuramos determinar grosseiramente qual os valores dos parâmetros a serem ajustados, pois o programa de ajustes (AJRL) é iterativo e depende fortemente dos valores iniciais fornecidos para esses parâmetros. A maior

FIGURA 42:

$K_{ind}(t,T)$ em função do tempo de tratamento térmico, para diferentes temperaturas:

(◇) 240°C;

(☆) 270°C;

(X) 300°C;

(+) 325°C.

As linhas cheias representam cálculos teóricos.

dificuldade que temos encontrado é na determinação do valor de τ_0 e consequentemente a posição do espectro de energias de ativação sobre o eixo de energias. Para encontrar o valor de τ_0 temos feito uma série de ajustes, onde a diferença tem sido no valor inicial de τ_0 e na posição do espectro. Nas figuras 43 a), b), c), d) e e), temos uma sequência desses ajustes, com valores iniciais para τ_0 , respectivamente: 10^{-4} , 10^{-6} , 10^{-8} , 10^{-10} e 10^{-12} s. Essas figuras foram obtidas pela impressão direta da tela do micro, com os resultados do ajuste. O gráfico da esquerda contém o espectro de energias de ativação, sendo os números abaixo do gráfico os limites do eixo de energia. O gráfico à direita mostra os pontos experimentais, onde por uma questão de visualização, apresentamos apenas três temperaturas (240, 270 e 325°C). As linhas cheias foram calculadas a partir dos parâmetros ajustados. O eixo das abcissas é dado por $\text{LOG}_{10}(t)$, sendo os seus limites expressos

FIGURA 43:

Ajustes realizados com o programa AJRL, para se definir o valor de τ_o . Os valores iniciais de τ_o foram: a) 10^{-4} s; b) 10^{-6} s; c) 10^{-8} s; d) 10^{-10} s e e) 10^{-12} s.

pelos valores imediatamente abaixo do gráfico. O outro valor abaixo deste gráfico nos dá a somatória de $P(Q_R)$ e deveria ser igual a 1. Na coluna entre os dois gráficos temos ao alto os quatro valores de $K_\infty(T_A)$, com $T_A = 240, 270, 300$ e 325°C , respectivamente. À meia altura temos o valor ajustado de τ_o .

Observando os espectros nessas cinco condições, vemos que nos dois casos extremos, a) e e), estes não chegam a obter uma forma regular para o espectro, enquanto que nas outras situações os espectros obtidos são muito semelhantes entre si. Na literatura^{9,49} tem sido assumido que a forma do espectro de energias de ativação para ligas amorfas deve ser de uma ou mais gaus-

sianas. Examinando os gráficos com os pontos experimentais, verificamos que não existem diferenças fortes entre os vários ajustes. Isto possivelmente se deve às flutuações nos dados experimentais, particularmente para as duas temperaturas mais altas. Com base nessas considerações escolhemos os resultados da figura 43 c) como os mais razoáveis para representar os dados experimentais. Do espectro ali apresentado, eliminamos o ruído existente em suas extremidades de forma a normalizá-lo a 1. Na figura 44 apresentamos a forma final do espectro de energias de ativação para a liga amorfa $\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$, com um pico de largura 0,2 eV, centrado em 1,4 eV, sendo o pré-fator $\tau_0 = 1,3 \times 10^{-8 \pm 2} \text{ s}$.

FIGURA 44:
Espectro de energias de ativação, encontrados para a liga amorfa $\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$, a partir de $K_{\text{ind}}(t, T)$.

Quanto aos valores de $K_{\infty}(T)$, estão na figura 45, em função de T_A . A linha cheia mostra um bom alinhamento entre os valores de $K_{\infty}(T)$, embora não passe por T_C .

Usando-se o espectro de energias de ativação e o

FIGURA 45:
Valores de saturação de $K_{ind}(T)$
em função da temperatura de
tratamento térmico.

valor de τ_0 dados na figura 44 e os valores de $K_\infty(T)$ da figura 45, podemos recalcular as curvas de anisotropia induzida, através da expressão (IV.3). Estas curvas, para as quatro temperaturas experimentais, estão representadas na figura 42 através das linhas cheias. Considerando-se as flutuações existentes nos dados experimentais, cremos que os ajustes descrevem razoavelmente bem os dados experimentais.

IV.2.2 - $Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$

Para as amostras de $Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$, o pré-tratamento e os tratamentos isotérmicos com campo magnético aplicado foram realizados simultaneamente aos das amostras de $Co_{75}Mn_2Si_{14}B_9$. Quanto ao procedimento de medida, também foi igual ao adotado no caso anterior. Portanto passaremos direto a exposição dos dados

experimentais obtidos.

Na figura 46 apresentamos curvas de magnetização para a amostra tratada isotermicamente à 240°C. Essas curvas mostram desde a amostra pré-tratada (A) até a tratada por 49 horas (G). Comparando-se estas curvas com aquelas da figura 40, da amostra com 2% de Mn, vemos que as diferenças estão basicamente nas curvas pré-tratada e para tempos curtos de tratamento térmico. Essas diferenças se devem a maior magnetostricção em módulo da amostra $\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (tabela III.3), que faz com que as tensões internas residuais, após o pré-tratamento, produzam regiões de aprisionamento de paredes de domínios naquela composição. Para $\text{Co}_{71}\text{Mn}_6\text{Si}_{14}\text{B}_9$, λ_s é cerca de 13 vezes inferior, e o termo magneto-elástico não é relevante. De qualquer maneira, esse efeito deixa de ser significativo com o aumento do tempo de tratamento térmico, pois o volume fracional de domínios com magnetização longitudinal

FIGURA 46:

Curvas de magnetização obtidas após tratamentos térmicos com campo magnético transversal aplicado, à 240°C:

(A) pré-tratada (400°C-10min.)

(B) 10 min.

(C) 30 min.

(D) 70 min.

(E) 180 min.

(F) 729 min.

(G) 2939 min.

se reduz, como pode ser deduzido do comportamento de m_r , nas figuras 41 e 47.

Vemos na figura 47 que m_r se torna menor que 20% para um tempo de tratamento de 30 minutos. Observamos que m_r apresenta um comportamento temporal muito mais rápido do que K_{ind} ou μ_{max}^{-1} , os quais após as 49 horas de tratamento não demonstram estar se aproximando da saturação. Como visto em IV.2.1, para esta composição, K_{ind} e o inverso de μ_{max} demonstram excelente proporcionalidade.

FIGURA 47:
Dependência de (x) K_{ind} , (+) m_r e (*) μ_{max}^{-1} em função do tempo de tratamento térmico, à temperatura de 240°C.

Apresentamos na figura 48 os dados de $K_{ind} \times \log t$, para as quatro temperaturas de tratamento térmico: 240, 270, 300 e 325°C. Esses dados foram ajustados à expressão (IV.3), usando o mesmo procedimento adotado no estudo das amostras de $Co_{75}Mn_2Si_{14}B_9$. Obtivemos o espectro de energias de ativação dado na figura 49, o qual se apresenta no intervalo de 1,1 a 1,6 eV, ou

FIGURA 48:

$K_{ind}(t,T)$ em função do tempo de tratamento térmico, para diferentes temperaturas:

(◇) 240°C;

(☆) 270°C;

(×) 300°C;

(+) 325°C.

As linhas cheias representam cálculos teóricos.

FIGURA 49:

Espectro de energias de ativação, encontrados para a liga amorfa Co₇₁Mn₆Si₁₄B₉, a partir de $K_{ind}(t,T)$.

seja, na mesma região que o espectro encontrado para $\text{Co}_{75}\text{Mn}_2\text{Si}_{14}\text{B}_9$. O fator pré-exponencial obtido foi $\tau_0 = 1,7 \times 10^{-8 \pm 2} \text{ s}$, que é muito próximo daquele ajustado para a liga com 2% de Mn. Quando a diferença encontrada entre os dois espectros, pode ser devido às incertezas nos dados experimentais.

Quanto aos valores de $K_\infty(T)$ ajustados, seus valores estão representados graficamente na figura 50, em função da temperatura de tratamento térmico. Neste caso encontramos os valores de saturação bem alinhados, inclusive com T_c , como ocorreu para a amostra de composição $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$.

FIGURA 50:
Valores de saturação de $K_{\text{ind}}(T)$ em função da temperatura de tratamento térmico.

Aplicando-se os parâmetros ajustados, apresentados nas figuras 49 e 50, à expressão (IV.3), recalculamos os valores de anisotropia para as quatro temperaturas. Estes valores foram representados na figura 48, pelas linhas cheias. A concordância dos valores calculados com os experimentais é razoável, conside-

rando-se as flutuações nos dados experimentais.

Comparando-se os resultados encontrados para as duas composições contendo Mn, verificamos que embora as cinéticas de indução de anisotropia sob campo magnético sejam um pouco diferentes (fig. 44 e 49), os valores de saturação da anisotropia são bastante próximos, com pode ser visto nas figuras 45 e 50.

IV.3 - ANISOTROPIAS INDUZIDAS SOB TENSÃO APLICADA

Neste seção mostraremos os resultados obtidos a partir de tratamentos térmicos em amostras amorfas sob tensão mecânica. Iniciaremos a exposição apresentando algumas observações interessantes feitas aplicando-se tensões mecânicas em amostras amorfas as cast de composição $\text{Co}_{68-X}\text{Fe}_4\text{Mo}_X\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, com $X = 0,5; 1; 1,5$ e 2 .

IV.3.1 - À TEMPERATURA AMBIENTE

Este estudo se iniciou a partir de observações feitas em nosso laboratório por A. M. Severino, em colaboração com M. Vázquez, da Universidade Complutense de Madrid, a respeito da dependência de λ_s com a tensão e campo magnético aplicados durante a sua medida. Procuramos verificar o efeito que a tensão produz sobre a anisotropia nas ligas amorfas.

Aplicamos tensões de 800 MPa ou maiores por tempos de até 1 dia, à temperatura ambiente. Durante este período de tempo monitoramos a curva de magnetização do material, através do TCH. Na figura 51 apresentamos curvas de magnetização para a

amostra com $X = 2\%$, desde a condição *as cast* (curva 1), até a curva obtida após a aplicação de uma tensão de 836 MPa, por 19 horas (curva 4).

FIGURA 51:
Curvas de magnetização obtidas à temperatura ambiente, após a aplicação de tensão à fita (1-4) e durante a aplicação da tensão (5).

Durante a medida da curva de magnetização a tensão era removida, assim o que observamos não era o efeito magnetostriectivo, mas alterações ocorrendo no material devido à tensão aplicada. Uma vez que essa composição apresenta λ_s muito baixo, o efeito magnetostriectivo é muito pequeno, como pode ser visto na figura 51, curva 5), que foi obtida durante a aplicação da tensão de 836 MPa. Comparando-se a curva 5) à 1), pode-se dizer que λ_s é ligeiramente positivo.

Após a remoção da tensão, monitoramos o relaxamento da amostra, através das curvas de magnetização. Na figura 52 temos algumas curvas obtidas subsequentemente àsquelas da figura 51, porém sem a tensão aplicada. Percebe-se uma completa recuperação

FIGURA 52:
Curvas de magnetização obtidas à temperatura ambiente, após a remoção da tensão aplicada.

da curva de magnetização as cast. Este fato fica mais evidente na figura 53, onde apresentamos K_{ind} em função do tempo de aplicação da tensão (+) ou do tempo de relaxamento ($\square$). Vemos que após um tempo suficientemente longo, K_{ind} se reduz a zero, o que indica que esse processo é caracteristicamente anelástico^{50,51}. A intensidade da anisotropia induzida dessa maneira é muito pequena ($< 0,5 \text{ J/m}^3$) e a sua progressão se apresenta bastante regular. O sinal negativo nos valores de K_{ind} reflete o fato que a anisotropia surgida devido a aplicação de tensão tem eixo fácil longitudinal. Em princípio isto seria esperado se λ_s fosse positivo, porque a energia magnetoelástica iria favorecer os domínios longitudinais com a aplicação do esforço tensivo. Porém, esta hipótese não se confirma, porque temos $\lambda_s < 0$ para a liga $\text{Co}_{67.5}\text{Fe}_4\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ e obtemos o mesmo sinal para K_{ind} .

FIGURA 53:
Dependência de K_{ind} em função
do tempo de aplicação (+) ou
do tempo após a remoção (*)
da tensão aplicada.

As curvas de magnetização obtidas para esta última composição, após a aplicação sucessiva da tensão de 836 MPa, estão na figura 54, curvas 1), 2) e 3). Vemos que o comportamento das curvas de magnetização e portanto de K_{ind} , é similar ao da liga Co₆₆Fe₄Mo₂Si₁₂B₁₆. No entanto, como pode se extrair da curva 4), o valor de λ_s é significativamente negativo. Assim podemos concluir que este fenômeno é de caráter estrutural, como nos sugere o trabalho de Suzuki⁵² et al..

O fato dessas medidas terem sido realizadas à temperatura ambiente não permitia que houvesse energia térmica suficiente para a ativação de processos de reordenamento magnético. Porém, a energia mecânica aplicada pode ser suficiente para produzir deformações temporárias no material, as quais tendem a aumentar a distância interatômica no sentido longitudinal da fita⁵² e provocar algumas quebras de ligações químicas neste

sentido. Após a remoção da tensão o material tende a recuperar a sua condição de equilíbrio inicial.

FIGURA 54:

Curvas de magnetização obtidas à temperatura ambiente, após a aplicação de tensão à fita (1-3) e durante a aplicação da tensão (4).

Muito embora esses ensaios não tenham sido muito conclusivos, pela impossibilidade de observações estruturais mais diretas, eles nos motivaram a dois outros estudos envolvendo tensões mecânicas, que foram o estudo da anisotropia induzida por tensões, a altas temperaturas, que será discutido a seguir e o estudo dos efeitos de tensões mecânicas sobre o *after-effect* magnético, que abordarei no próximo capítulo.

IV.3.2 - À ALTA TEMPERATURA

Neste trabalho⁵³, que foi realizado no MPI, procuramos estudar a anisotropia induzida por tratamentos térmicos em amostras submetidas a uma tensão de 460 MPa e altas temperaturas.

Usamos amostras de composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, pré-tratadas à 400°C por 30 minutos. Todos os tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera de He. Para cada temperatura de tratamento térmico usamos uma amostra diferente. Com um coercímetro Foerster, registramos a curva de histerese de todas as amostras pré-tratadas, e obtivemos resultados semelhantes para todas elas.

Os tratamentos térmicos com tensão foram realizados a temperaturas desde 200 até 385°C , com 1 hora de duração. Em seguida medimos novamente as curvas de histerese e calculamos através da expressão (III.5), a anisotropia induzida $K_{st}(T)$ em cada amostra. Estes resultados estão na figura 55, em função da temperatura de tratamento térmico. Podemos ver que até a temperatura de 525 K a anisotropia induzida é praticamente nula. A partir desse ponto ela cresce monotonicamente até atingir 240 J/m^3 à 648 K. O que é compatível com os resultados obtidos por Hilzinger⁵⁴ para uma amostra com 2% de Mo e porcentagens invertidas de Si e B.

Estes altos valores de anisotropia induzida foram obtidos acima de T_c (505 K), em uma composição que na condição pré-tratada à 623 K por 1 hora, apresenta $\lambda_s = 2 \times 10^{-7}$. Portanto esta anisotropia não pode ser associada a processos de reordenação magnético. Por outro lado, Suzuki⁵² et al. relataram a observação através do método de difração de raios-x por dispersão de energia, de anisotropias estruturais em ligas amorfas de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Mo}_3\text{Si}_{12}\text{B}_5$. Eles compararam amostras tratadas sob tensão de 800 MPa à 300°C por 24 horas, com amostras tratadas sem tensão e as cast. Encontraram a função distribuição de pares e o fator de estrutura anisotrópicos nas amostras tratadas sob tensão. A expli-

FIGURA 55:
 K_{ind} em função da temperatura de tratamento térmico, para amostras submetidas à tensão de 460 MPa durante 1 h. (K_{st}) e após o tratamento de relaxação (K_{pl}).

cação para este fato foi feita em termos da quebra das ligações atômicas existentes na direção da aplicação da tensão. Em nosso caso, esta quebra de ligações levaria a uma distribuição anisotrópica de direções possíveis para os eixos dos pares atômicos, e portanto a uma anisotropia magnética.

Posteriormente, fizemos em cada amostra, tratamentos térmicos às mesmas temperaturas, porém sem a tensão aplicada. Os valores determinados para a anisotropia induzida $K_{pl}(T)$ após esses tratamentos, estão também na figura 55.

Nielsen⁵⁰ e Nielsen⁵¹ et al. descreveram a anisotropia (K_{st}) induzida sob tensão mecânica, em termos de duas parcelas: uma reversível e portanto de caráter anelástico K_{an} , que seria removida por um tratamento térmico sem tensão aplicada e outra irreversível K_{pl} , que estaria relacionada a possíveis deformações plásticas no material.

FIGURA 56:

K_{ind} em função da temperatura de tratamento térmico.

K_{an} e K_{pl} são respectivamente as parcelas anelásticas plásticas da anisotropia induzida por tensão.

Com base na proposição das refs. 50 e 51, calculamos os valores de $K_{an}(T)$, os quais apresentamos na figura 56 em função da temperatura dos tratamentos térmicos, juntamente com os dados de $K_{pl}(T)$. Podemos ver que não existem efeitos anelásticos ou plásticos abaixo de T_c . Acima de T_c , vemos que a maior parcela de K_{st} é devido a K_{an} . Os valores de K_{pl} são relativamente constantes e baixos ($\sim 25 \text{ J/m}^3$) até a temperatura de 340°C , sendo nulos acima disto. Assim, pode-se supor que a anisotropia estrutural obtida após o tratamento térmico com tensão foi quase totalmente removida pelo tratamento posterior de relaxação, particularmente nas temperaturas mais altas. Esses resultados são comparáveis em todos os sentidos com aqueles obtidos por Nielsen et al..

V - "AFTER-EFFECT" MAGNÉTICO

Neste capítulo, mostraremos resultados obtidos no MPI de Stuttgart. Lá estudamos os efeitos de tensões mecânicas sobre o *after-effect* magnético de amostras pré-tratadas da liga amorfa $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, na faixa de temperatura desde 300 até 450 K. As amostras foram pré-tratadas à 320°C por 2 horas, o que levou λ_s a ser $+0,2 \times 10^{-6}$.

Inicialmente fizemos uma sequência de medidas isocrônicas em uma amostra pré-tratada. As temperaturas de medida foram espaçadas de 5 K, no intervalo de 300 a 500 K. Os intervalos de tempo de medida do MAE foram desde 1 até 180 s, sendo que a cada nova temperatura era realizada a desmagnetização da amostra. Na figura 57 apresentamos os resultados obtidos para alguns intervalos de tempo. Vemos que o MAE apresenta um comportamento quase linear em baixas temperaturas, enquanto que para temperaturas mais altas apresenta um pico (~ 450 K), e em seguida tende a zero em T_c (505 K). Esse comportamento é semelhante ao encontrado na literatura para estudos com ligas amorfas de FeB^{55} e CoFeNiSiB^{56} .

Em seguida começamos o estudo isotérmico. Cada medida do MAE foi realizada ao longo de ~ 1 dia. As temperaturas de trabalho foram 300, 350, 400, 425 e 450 K, sendo que a cada temperatura foi feita uma sequência de três medidas. Na primeira e

FIGURA 57:
Medidas isocrônicas do MAE para amostra de $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, pré-tratada à 320°C por 2 hs.

terceira sequências, a fita permaneceu distendida, enquanto na segunda aplicamos uma tensão mecânica de 500 MPa, ao longo de todo o período da medida. Imediatamente antes de cada medida a fita era submetida a uma desmagnetização, por ~5 s.

Apresentamos na figura 58 as curvas do MAE em função do tempo de medida para as temperaturas 300, 350, 400, 425 e 450 K, no caso correspondente ao terceiro dia em cada temperatura, ou seja, para a situação após a aplicação da tensão. As linhas cheias representam cálculos teóricos e serão discutidas posteriormente.

Os valores experimentais do MAE são calculados com as expressões (III.10) e (III.11), a partir da frequência de oscilação do sistema de medidas. No MPI a maioria dos trabalhos desenvolvidos envolveram materiais apresentando alta permeabilidade.

de, assim o segundo termo dentro do colchete da expressão (III.8)

FIGURA 58:

MAE x log t para o terceiro dia de medida às temperaturas:

- (*) 300 K;
- (○) 350 K;
- (□) 400 K;
- (△) 425 K;
- (◇) 450 K.

tem sido desprezado. Dessa maneira a relatividade é simplesmente:

$$r(t, T) \propto v^2 . \quad \text{V.1}$$

Porém em nosso caso, particularmente quando da aplicação de tensão, a permeabilidade da amostra é relativamente pequena. Assim essa simplificação matemática não pode ser feita e calculamos o MAE como sendo:

$$r(t, T) \propto \frac{v^2}{v_s^2 - v^2} . \quad \text{V.2}$$

Na figura 59 apresentamos alguns dados experimentais de MAE em função do tempo de medida, obtidos para a temperatura 450 K, com (△, ◇) e sem (○, □) a aplicação da tensão de ~500 MPa. As curvas (◇, □) foram obtidas usando-se a expressão simplificada (V.1),

enquanto que para $(\Delta, 0)$ usei a forma (V.2). Os valores para a

FIGURA 59:
MAE x log t para $T = 450$ K,
com e sem tensão aplicada.
MAE calculado com as expres-
sões (V.1) e (V.2).

curva (Δ) foram divididos por 10 para se adequarem a escala da gráfico. Vemos que no caso sem tensão o comportamento das duas curvas é semelhante, havendo apenas diferença na amplitude do MAE. Enquanto que para o caso envolvendo tensão, além da diferença de amplitude, a não utilização da expressão completa (V.2) levaria a uma avaliação completamente errada da cinética do MAE, pois enquanto a curva (Δ) demonstra estar longe da saturação, $(\diamond)$ indicaria a ocorrência da saturação em $t \sim 10^4$ s. Em função disso, todos os dados isotérmicos de MAE apresentados aqui, foram calculados pela expressão (V.2).

Voltando aos dados apresentados na figura 58, uma vez que foram obtidos com amostras pré-tratadas, podemos ajustar a eles a expressão teórica (II.20), com $G(t)$ e τ_R dados respectiva-

mente por (II.18) e (II.6). O procedimento de ajuste é o mesmo adotado nos casos de anisotropia induzida, onde usamos o programa AJRL. Os parâmetros ajustados foram o espectro de energias de ativação, $P(Q)$; o valor do fator pré-exponencial, τ_0 ; os valores de saturação do MAE, $\Delta r_\infty(T)$ e os valores iniciais do MAE, $r_0(T)$. Quanto a esses últimos parâmetros [$r_0(T)$], cabe uma discussão a respeito, pois como foi definido na expressão (III.11), para se calcular os valores do MAE é necessário o valor inicial da relutividade. No MPI costumeiramente se assume que $r_0(T)$ é igual ao primeiro ponto experimental obtido em cada série de medidas, ou seja, $r_0(T) = r(t=1s, T)$. Isto significa que se adota o valor zero como inicial para o MAE, para todas as temperaturas de medida. Em nosso experimento foi impossível adotar esse critério na definição de $r_0(T)$, pois o intervalo de temperatura usado foi muito extenso, de 300 a 450 K. Dessa maneira, a maioria dos processos ativados termicamente, cujos tempos de relaxação são compatíveis com os tempos experimentais à temperatura de 300 K, devem ocorrer antes de $t=1s$, para a temperatura de 450 K. Portanto o critério de fazer $r_0(T) = r(t=1s, T)$ levaria a um conflito de informações que inviabilizaria o programa AJRL à convergir a uma solução. Em função disto, adotamos como procedimento, ajustar através do AJRL os valores de $r_0(T)$, concomitantemente a $P(Q)$, τ_0 e $\Delta r_\infty(T)$.

Na figura 60 apresentamos o espectro de energias de ativação $P(Q)$ e o valor de $\tau_0 = 2,2 \times 10^{-9} s$ obtidos a partir do ajuste. O espectro apresenta um único pico com o máximo em 1,18eV e um corte relativamente abrupto a partir de 1,3eV. Esse corte deve ser vinculado ao fato de não termos atingido a saturação do

MAE em qualquer das temperaturas de medida, o que significa que

FIGURA 60:

Espectro de energias de ativação obtido a partir do MAE, sem tensão aplicada.

pode existir processos ativados a energias mais altas, que não tiveram oportunidade de ocorrer. Na tentativa de atingir esses processos foram realizadas outras medidas⁵⁷ com tempos uma ordem de grandeza maiores e usando temperaturas de até 479 K. Os resultados obtidos, confirmaram os valores da figura 60 e demonstraram que a saturação do MAE para esta composição deve ocorrer para tempos de relaxação muito superiores. Esta composição foi estudada também pela Srta M. L. Sartorelli⁵⁸, a partir da determinação direta da permeabilidade inicial. Os seus resultados, $\langle Q \rangle = 1,4 \text{ eV}$ e $\tau_0 = 1,3 \times 10^{-8} \text{ s}$, mostraram uma boa concordância com os nossos. Por outro lado, o espectro de energias de ativação e/ou τ_0 podem ser significativamente diferentes para outras composições. Por exem-

plo, na ref. 56 temos para uma fita amorfa de CoFeNiSiB, $\langle Q \rangle = 1,1 \text{ eV}$, ou seja bastante próximo do valor para a nossa liga, porém $\tau_0 = 10^{-17} \text{ s}$, que é muito menor que o valor encontrado por nós para $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$.

Como a técnica usada para a medida do MAE é indireta e os valores obtidos não são absolutos, é impossível se dar uma significação física para os valores ajustados de $A_{r_\infty}(T)$ e $r_0(T)$. Todos os valores encontrados para $r_0(T)$ são inferiores a $r(t=1\text{s}, T)$, como era de se esperar. Usando-se as expressões teóricas (II.20, 18 e 6), com os parâmetros ajustados, recalculamos o MAE para as temperaturas experimentais. Os resultados obtidos estão representados na figura 58, pelas linhas cheias. Pode-se ver que a expressão teórica ajustou-se perfeitamente bem aos dados experimentais.

A comparação visual dos dados brutos obtidos para os primeiros e terceiros dias de medida para cada temperatura, indicou uma forte semelhança entre eles. Para confirmar esse fato, contruímos a figura 61, onde apresentamos a razão entre os valores do MAE obtidos nos primeiros e terceiros dias, em função do tempo de medida, para as cinco temperaturas de trabalho. Verifica-se que para todas as temperaturas essa razão é praticamente constante. As flutuações presentes nestas curvas refletem incertezas relativas inferiores à 5% nas amplitudes do MAE, por outro lado as diferenças na razão, entre as várias temperaturas, não devem ser consideradas como relevantes, pois neste sistema de medidas os valores obtidos não são absolutos. Dessa maneira podemos afirmar que não existem diferenças significativas entre essas duas séries

de medidas e que portanto não existem efeitos de caráter plástico ou anelástico detetáveis no comportamento do MAE.

FIGURA 61:

Comparação entre o MAE obtido no primeiro e no terceiro dia, para cada temperatura. # representa a razão entre os valores do MAE para essas medidas.

Vamos agora analisar os resultados obtidos para os segundos dias de medidas, quando aplicamos uma tensão mecânica à amostra. Apresentamos na figura 62 os dados obtidos isotermicamente às temperaturas 300, 350, 400, 425 e 450K, para a amostra submetida a uma tensão de 500 MPa. Novamente, as linhas cheias representam os ajustes teóricos e serão discutidos posteriormente. Comparando-se os dados da figura 62 com os da figura 58, observamos que a tensão leva a um aumento de cerca de 70 vezes na intensidade do MAE. Isto se deve possivelmente ao aumento do volume livre no material, enquanto a tensão está sendo aplicada, o que levaria a um aumento na densidade de pares atômicos móveis.

Com o programa AJRL, determinamos os parâmetros das expressões teóricas (II.20, 18 e 6), de maneira a ajustá-las aos dados experimentais. Obtivemos o espectro de energias de ativação

FIGURA 62:

MAE x log t para o segundo dia de medida às temperaturas:

- (*) 300 K;
- (○) 350 K;
- (□) 400 K;
- (△) 425 K;
- (◇) 450 K.

$P(Q)$ e o valor de τ_0 , os quais estão representados graficamente na figura 63, além de $\Delta r_\infty(T)$ e $r_0(T)$, que não apresentam nenhuma particularidade interessante.

O valor de $\tau_0 = 1,7 \times 10^{-9} \text{ s}$ é praticamente igual ao encontrado para os dados sem tensão aplicada. O espectro de energias de ativação apresenta uma máximo em 1,23 eV, acompanhado da queda abrupta em 1,35 eV, o que também é semelhante ao obtido para o caso sem tensão. A única diferença entre os dois espectros está na largura de meia altura que é maior no caso com tensão. Por tudo isso podemos afirmar que a cinética dos processos de relaxação envolvidos no MAE não mudam sob a aplicação de tensão.

Com os parâmetros ajustados e as expressões teóricas, recalculamos os valores do MAE para as temperaturas experimentais. Esses valores estão na figura 62, como linhas cheias. Eles permitem uma visualização da qualidade do ajuste, que é bastante bom.

FIGURA 63:
Espectro de energias de ativação obtido a partir do MAE, com tensão aplicada.

Assim obtivemos que a aplicação de tensão mecânica à amostra durante a medida do MAE, não provoca efeitos plásticos ou anelásticos na sua cinética. Enquanto que possivelmente devido a variações no volume livre, como consequência da tensão, a intensidade do MAE cresce significativamente. Nas três situações estudadas o espectro de energias de ativação está centrado em $\sim 1,2 \text{ eV}$ e o fator pré-exponencial é $\tau_0 \approx 2 \times 10^{-9} \text{ s}$.

CONCLUSÕES

Ao longo deste trabalho de doutoramento, procuramos adquirir uma compreensão geral dos processos envolvidos na indução de anisotropias em ligas amorfas ferromagnéticas. Isto nos levou a realizar diversos estudos, com o uso de campo magnético e tensão aplicados durante os tratamentos térmicos.

Os estudos de cinética da indução de anisotropias e do MAE foram analisados usando-se o modelo de Kronmüller, que é baseado em sistemas de dois níveis de energia. Este modelo pressupõe que os processos ocorrendo no material são ativados termicamente e representados, para ligas amorfas, por um largo espectro de energias de ativação. A correlação entre essas energias e os tempos de relaxação é feita através da equação de Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, onde o pré-fator τ_0 é da ordem do inverso da frequência de Debye.

A partir dos estudos realizados podemos relacionar as seguintes conclusões:

- Para a liga amorfa $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, comparamos resultados obtidos em tratamentos térmicos realizados entre 190 e 250°C, para ligas as cast e pré-tratadas à 400°C por 30 minutos, com outros obtidos para amostras submetidas a tratamentos térmicos com campo magnético aplicado. Encontramos que o espectro de energias de

ativação para a amostra *as cast*, sem campo magnético, apresenta dois picos e se encontra na faixa de energias entre 1,50 e 1,85eV, com $\tau_0 = 1,6 \times 10^{-13}$ s. Para a amostra pré-tratada, a anisotropia induzida foi praticamente nula, o que é consistente com a idéia que a intensidade da anisotropia induzida depende da estrutura de domínios presente na amostra durante o tratamento térmico.

- Para amostras de composição $\text{Co}_{77-X}\text{Mn}_X\text{Si}_{14}\text{B}_9$, com $X = 2$ e 6 , fizemos tratamentos isotérmicos na presença de um campo magnético de 5 kOe, transversal ao eixo da fita. Encontramos que para ambas as composições o espectro de energias de ativação se encontra da faixa de 1,10 a 1,55eV, enquanto que τ_0 é da ordem de 10^{-8} s. As diferenças na forma dos dois espectros obtidos, podem ser devido às flutuações nos dados experimentais.

- Os estudos envolvendo tratamentos térmicos com tensões mecânicas foram realizados com amostras de composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, pré-tratadas à 400°C por 30 minutos. Separamos o comportamento da anisotropia induzida em duas componentes, uma plástica e outra anelástica. Onde a segunda é a parcela da anisotropia que é removida por um tratamento térmico de relaxação, enquanto a primeira permanece após este novo tratamento. Ambas praticamente inexistem abaixo de T_c (505 K), enquanto que acima disto a parte anelástica cresce monotonicamente, atingindo 250 J/m^3 à 658 K. A parte plástica tem amplitude relativamente pequena, menor que 25 J/m^3 , sendo que acima de 640 K ela praticamente desaparece.

- Nos estudos da cinética do MAE, usamos amostras de composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, pré-tratadas à 320°C por 2 horas. Estes estudos

anelásticos na cinética no MAE, pois os espectros obtidos com e sem tensão mecânica aplicada são bastante semelhantes, estando ambos centrados em $\sim 1,2\text{eV}$, com $\tau_0 = 2 \times 10^{-9}\text{s}$. Os dados experimentais obtidos antes e após a aplicação de tensão também se mostraram semelhantes. A amplitude do MAE cresceu cerca de 70 vezes durante a aplicação de tensão, quando comparada com a amplitude sem tensão. Possivelmente devido ao aumento do volume livre que a tensão pode provocar.

Como continuidade dos trabalhos aqui apresentados, temos uma série de caminhos possíveis a seguir. Por exemplo, podemos citar estudos de indução de anisotropia e MAE em ligas amorfas de Fe-Si; seria interessante também realizar um estudo prospectivo do MAE em ligas micro-cristalinas, com o objetivo de verificar a ocorrência de relaxação estrutural nesta classe de materiais; estudos da correlação entre as cinéticas de indução de anisotropia e do MAE; desenvolver estudos do MAE em ligas amorfas à base de Co-Mn, que apresentam a conveniência de possuir alta magnetização de saturação.

1. C.C. Tsuei e P. Duwez
J. Appl. Phys., 37(1966)869.
2. M.S. Lancarotte, M.V.P. Altoé e F.P. Missell
Rev. Fís. Aplic. e Instrum., 2-3(1987)231.
3. K. Mohri
IEEE Trans. on Mag., MAG-20(1984)942.
4. H.J. de Wit e M. Brouha
J. Appl. Phys., 57-1(1985)3560.
5. M.R.J. Gibbs, J.E. Evetts e J.A. Leake
J. Mater. Sci., 18(1983)278.
6. H. Kronmüller
Phyl. Mag., 48(1983)127.
7. M. Bourrous e H. Kronmüller
Phys. Stat. Sol.(a), 113(1989)740.
8. A.D. Santos e F.P. Missell
J. Mag. Magn. Mat., 79(1989)349.
9. J.A. Leake
Key Eng. Mat., 13-15(1987)151.
10. J.M. Riveiro e A. Hernando
Phys. Rev. B, 32-8(1985)5102.
11. O.V. Nielsen, L.K. Hansen, A. Hernando e V. Madurga
J. Magn. Mag. Mat., 36(1983)73.
12. K.-Y. Ho
J. Appl. Phys., 53-11(1982)7831.
13. M.R.J. Gibbs, D.-H. Lee e J.E. Evetts
IEEE Trans. on Mag., MAG-20(1984)1373.
14. O.V. Nielsen
IEEE Trans. on Mag., MAG-21(1985)2008.
15. J. González, M. Vázquez, J.M. Barandiarán e A. Hernando
J. Phys.D, 21(1988)162.
16. C. Aroca, P. Sanchez e E. López
Phys. Rev. B, 34-1(1986)490.
17. H. Morita, H. Fujimori e Y. Obi
J. Magn. Mag. Mat., 15(1980)1359.

18. B.D. Cullity
Introduction to Magnetic Materials (ed. Addison-Wesley Publishing Co, Reading, Massachusetts, USA, 1972) pg.209.
19. S. Chikazumi e C.D. Graham,Jr.
Magnetism and Metallurgy (ed. A. Berkowitz e E. Kneller, Academic Press Inc.,1969) Vol.2 pg. 577.
20. A. Hernando
Phys. Scripta,T24(1988)11.
21. T. Komatsu, S. Sato and K. Matusita
Acta Metall.,34-10(1986)1899.
22. A. Hernando
Nuevos Materiales: Los Vidrios Metálicos (ed. EUDEMA S.A., Madrid, Spain, 1987)pp. 87.
23. T. Jagielinski and T. Egami
IEEE Trans. on Magn.,MAG-21,5(1985)2002.
24. D.R. Uhlmann and R.W. Hopper
Metallic Glasses, pg.128.
25. H. Kronmüller
J. Mag. Magn. Mat.,41(1984)366.
26. A.V.D. Beukel and S. Radelaar
Acta Metall.,31-3(1983)419.
27. T. Egami
Ann. N. Y. Acad. Sci.,371, (1981)238.
28. C.D. Graham and T. Egami
Ann. Rev. Mater. Sci.,8(1978)423.
29. H. Kronmüller
Phys. Stat. Sol.(b),118(1983)661.
30. A.D. Santos e F.P. Missell
II Seminário sobre Materiais Magnéticos/ABM-SP(1989)55.
31. A.M. Severino, A.D. Santos and F.P. Missell
apresentado na RQ7 Conference, a ser publicado no
Mat. Sci. Eng.,A132(1991).
32. A. D. Santos, W. Tittes, N. Moser and H. Kronmüller
a ser submetido ao J. Magn. Mag. Mat.
33. S. Chikazumi
Physics of Magnetism (ed. John Wiley & Sons,Inc., New York, USA,1964)pg.128.
34. Ref. 18, pg.229.

35. Ref. 33, pg.303.
36. H. Kronmüller
Vacancies and Interstitials in Metals (AMSTERDAM,1969)pp667.
37. P.W. Anderson, B.I. Halperin and C.M. Varma
Phil. Mag. 25(1972)1.
38. H. Kronmüller
Phys. Stat. Sol. (b) 127(1985)531.
39. M.L. Néel
J. Phys. Rad. 13(5)(1952)249.
40. A.D. Santos
Anisotropia e Magnetostricção em Ligas Ferromagnéticas Amorfes.
Dissertação de Mestrado apresentada em março de 1986, no Instituto de Física da USP, São Paulo, BR.
41. A.M. Severino
Magnetostricção e Relaxação Térmica em Ligas Amorfes Ferromagnéticas.
Dissertação de Mestrado apresentada em março de 1987, no Instituto de Física da USP, São Paulo, Br.
42. F. Walz
Phys. Stat. Sol.(a) 82 (1984) 179.
43. Ver manuais do pacote MATH do IMSL em centros de processamento de dados de instituições científicas.
44. Ver manuais do pacote SFUNC do IMSL em centros de processamento de dados de instituições científicas.
45. A.M. Severino, A.D. Santos e F.P. Missell
A ser publicado no J. Magn. Mag. Mat.
46. T. Jagielinski
J. Appl. Phys., 53-11(1982)7855.
47. K.-Y. Ho, P. J. Flanders e C. D. Graham Jr.
J. Appl. Phys.,53-3(1982)2279.
48. H. Kronmüller, H.-Q. Guo, W. Fernengel, A. Hofmann e N. Moser
Crystal Latt. Amorp. Mater., 11(1985)135.
49. J.R. Cost e J.T. Stanley
J. Non-Cryst. Sol.,61(1984)799.
50. O.V. Nielsen
J. Magn. Mag. Mat., 36(1983)81.

51. O.V. Nielsen, A. Hernando, V. Madurga e J.M. Gonzalez
J. Magn. Mag. Mat., 46(1985)341.
52. Y. Suzuki, J. Haimovich e T. Egami
Phys. Rev. B, 35-5(1987)2162.
53. W. Tittes, A.D. Santos, T., Reininger e H. Kronmüller
a ser submetido a Phys. Stat. Sol..
54. H.R. Hilzinger
Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals
(Sendai,1981).
55. F. Rettenmeier, E. Kisdi-Koszo e H. Kronmüller
Phys. Stat. Sol. (a), 93(1986)597.
56. F. Rettenmeier e H. Kronmüller
Phys. Stat. Sol. (a), 93(1986)221.
57. W. Tittes, A. D. Santos, N. Moser e H. Kronmüller
a ser submetido a Phys. Stat. Sol..
58. M.L. Sartorelli
Estudo do Decaimento da Susceptibilidade Magnética em Ligas
Amorfas Ferromagnéticas.
Dissertação de Mestrado apresentada em outubro de 1990, no
Instituto de Física da USP, São Paulo, BR.

A N E X O 1.

```

C Este programa ajusta dados experimentais a expressao
C
C      L      n
C      Y(t) = L + (-1) *SOMA{A(i)*EXP[ - t / (TAU(0)*EXP(E(i)/kT))]}
C      1
C para m (>=n) pontos experimentais e L= 0 ou 1.
C
C para NDATA conjuntos de dados.          SP 08/jan/90 -ultima correcao.
      DIMENSION A(50), E(50), Y(200), T(200), REST(200), PARM(4),
      +WORK(1925), XJAC(10000), XJTJ(1275), M(12), BOLTEMPER(12),
      +CONST(12),CINF(12)
      CHARACTER ARQNOME*50,YNOME*20,XNOME*20,ARQNUM*2,SN*1,NOMEARQ*14,
      +NOMEAUX(2)*10,ARQDAD*50
      COMMON DLT, T, Y, E, BOLTEMPER, L, NDATA, M, AOLD,IOLD,AMAX,CINF
      EQUIVALENCE(NOMEARQ,NOMEAUX(1))
      EXTERNAL FUNC
C
      LEVEL= 0
      CALL UERSET(LEVEL,LEVOLD)
      WRITE(*,'(A\)' )' Nome do arquivo de parametros: '
      READ(*,'(A50)' )ARQNOME
      OPEN(4,FILE= ARQNOME)
C      WRITE(*,'(A\)' )' Numero de arquivos de dados [##] max. 11:'
      READ(4,'(I2)' )NDATA
      MO= 0
      DO 3 J=1,NDATA
C      WRITE(*,'(A\)' )' Nome do arquivo: #:[\ ... \]#####[.###] '
      READ(4,'(A50)' )ARQDAD
      BOLTZ= .8617081E-4
C      WRITE(*,'(A\)' )' Temperatura (xxxx.xx K) = '
      READ(4,*)TEMPER
      BOLTEMPER(J)= BOLTZ*TEMPER
C      WRITE(*,'(A\)' )' Valor da constante multiplicativa (xxxx.xx) = '
      READ(4,*)CONST(J)
      OPEN(1,FILE= ARQDAD)
      WRITE(*,'(A50)' )ARQDAD
      READ(1,*)M(J)
      DO 10 I=MO+1,M(J)+MO
      READ(1,*)T(I),Y(I)
      WRITE(*,7)T(I),Y(I)
10 CONTINUE
      CLOSE(1)
      CINF(J)= Y(M(J)+MO)
      MO= M(J)+MO
      3 CONTINUE
      MTOTAL= 0
      DO 5 J=1,NDATA
      5 MTOTAL= MTOTAL + M(J)
      7 FORMAT(1X,E11.6,' ',E12.6)
C      NSIG= 3
      READ(4,*)NSIG
C      EPS= 1.E-4
C      WRITE(*,'(A\)' )' Valor do Erro relativo (default = 1.0E-4) '
      READ(4,*)EPS
C      DELTA= 0.0
      READ(4,*)DELTA
C      WRITE(*,'(A\)' )' Numero maximo de chamadas da funcao (#####) = '
      READ(4,'(I5)' )MAXFN
      IOPT= 2
      PARM(1)= 0.01
      PARM(2)= 2.0
      PARM(3)= 1.0E+30
      PARM(4)= 0.01
C
C      WRITE(*,'(A\)' )' Limite inferior de E (xx.xx eV) = '
      READ(4,*)EINF
C      WRITE(*,'(A\)' )' Limite superior de E (xx.xx eV) = '
      READ(4,*)ESUP
C      WRITE(*,'(A,I3,A\)' )' Numero de janelas ( max. ',MTOTAL-1-NDATA,

```



```

C      + ' ) = '
      READ(4,*)N
C      WRITE(*,'(A\)' )' Valor provavel de Tau0 (x.xE-xx) = '
      READ(4,*)AUX
C      WRITE(*,'(A\)' )' Para t muito grandes, Y(t) --> (0 ou 1)? '
      READ(4,*)L
C      WRITE(*,'(A\)' )' Nome do arquivo para salvar os resultados: #####
C      &### ( 10 caracteres) '
      READ(4,'(A10)' )NOMEAUX(1)
      CLOSE(4)
      SIGMA= (ESUP - EINF) / 5.
      EMEDIO= (ESUP + EINF) / 2.
      DLT= (ESUP - EINF)/ FLOAT(N)
      DO 20 I=1,N+1
20    E(I)= DLT*(FLOAT(I) -1.0) + EINF
      AUX3= 0.0
      DO 22 I=1,N
      A(I)= EXP(-(ABS((E(I+1)+E(I))/2.-EMEDIO)/SIGMA)**2.)
22    AUX3= AUX3 + A(I)
      DO 21 I=1,N
21    A(I)= SQRT(A(I)/AUX3)
      I= (N+1)/2
      AMAX= 1.5 * (A(I)**2)
      DO 221 I=1,N
221   A(I)= 1.0E+5*ASIN(A(I))
      A(N+1)= LOG10(AUX)
      DO 19 J=1,NDATA
19    A(N+1+J)= CONST(J) - CINF(J)
      AOLD= A(N+1+NDATA)
      IOLD= 1
C
      CALL ZXSSQ(FUNC,MTOTAL,N+1+NDATA,NSIG,EPS,DELTA,MAXFN,IOPT,PARM,
+ A,SSQ,REST,XJAC,MTOTAL,XJTJ,WORK,INFER,IER)
C
      DO 23 I=1,N
      X= SIN(A(I)*1.0E-5)
23    A(I)= X*X
      A(N+1)= 10.**A(N+1)
      SSN= SQRT(SSQ/FLOAT(MTOTAL))
      NOMEAUX(2)= '.PRT'
      OPEN(3,FILE=NOMEAUX,STATUS='NEW')
      WRITE(3,25)ARQNAME,(WORK(I),I=1,5),INFER,IER,SSQ,SSN
25    FORMAT(1X,'Condicoes do ajuste para os dados do arquivo ',A30/
+ ' Norma do Gradiente = ',E12.5/
+ ' Numero de chamadas de FUNC = ',F7.0/
+ ' Numero de digitos significativos = ',F5.2/
+ ' Valor do parametro de Marquardt = ',E12.5/
+ ' Numero de iteracoes realizadas = ',F5.0/
+ ' Criterio de convergencia satisfeito = ',I2/
+ ' Erro = ',I3/
+ ' Soma dos quadrados dos residuos = ',E12.5/
+ ' Qui Quadrado = ',E12.5/)
      WRITE(3,30)N
30    FORMAT(1X,'Valores ajustados de N(tau) para ',I3,' janelas'//
+ ' I E N(E)'//)
      WRITE(3,35)(I,E(I),A(I),I=1,N)
35    FORMAT(1X,I3,2F15.6)
      SOMAA= 0.0
      DO 120 I=1,N
120   SOMAA= SOMAA + A(I)
      WRITE(3,110)SOMAA
110   FORMAT(1X,' SOMATORIO= ',F15.6)
      WRITE(3,37)A(N+1),EINF,ESUP,AUX,L
37    FORMAT(1X,' Valor ajustado para Tau0= ',E12.6,' Seg.'//
+ ' Intervalo de Energia: de ',F5.2,' a ',F5.2,' eV'//
+ ' Valor inicial de Tau0= ',E12.6,' Seg.'//
+ ' com Y(t) --> ',I3)
      WRITE(3,39)NDATA
      WRITE(3,38)(ABS(A(N+1+J))+CINF(J),BOLTEMPER(J)/BOLTZ,CONST(J),J=1,
+ NDATA)
39    FORMAT(1X,' Valor ajustado para ',I2,' arquivos de dados'//
+ ' constante multiplicativa temperatura (K) inicial')

```

```

38 FORMAT(1X,F15.4,'          ',F12.2,'          ',F15.4)
   WRITE(3,40)
40 FORMAT(1X,'      Residuos das m equacoes '//
+ ' I      RESTO      I      RESTO      I      RESTO      I      RESTO
+ '/')
   WRITE(3,45)(I,REST(I),I=1,MTOTAL)
45 FORMAT(1X,I3,F12.7,I5,F12.7,I5,F12.7,I5,F12.7)
   IF(IER .EQ. 0) GOTO 130
   IF(IER .EQ. 129) WRITE(3,140)IER
   IF(IER .EQ. 130) WRITE(3,150)IER
   IF(IER .EQ. 132) WRITE(3,160)IER
   IF(IER .EQ. 133) WRITE(3,170)IER
   IF(IER .EQ. 134) WRITE(3,180)IER
   IF(IER .EQ. 38) WRITE(3,190)IER
   IF(IER .EQ. 39) WRITE(3,200)IER
140 FORMAT(1X,'IER= ',I3,' implies a singularity was detected in the'
+ '//jacobian and recovery failed.')
150 FORMAT(1X,'IER= ',I3,' implies at least one of M, N, IOPT, PARM(1
+ ), or '//PARM(2) was specified incorrectly.')
160 FORMAT(1X,'IER= ',I3,' implies that after a successful recovery'//
+ 'from a singular jacobian, the vector THETA has cycled back to'//
+ 'the first singularity.')
170 FORMAT(1X,'IER= ',I3,' implies that MAXFN was exceeded.')

+ 'is not unique. VART is singular and iB not computed.')
190 FORMAT(1X,'IER= ',I2,' implies that the jacobian is zero.'//
+ 'The solution THETA is a stationary point.')
200 FORMAT(1X,'IER= ',I2,' implies that the Marquardt parameter excee
+ ded PARM(3), '// this usually means that the requested accuracy was
+ not achieved.')
130 CLOSE(3)
   NOMEAUX(2)= '.AJR
   OPEN(2,FILE=NOMEARQ,STATUS='NEW')
   WRITE(2,70)(E(I),A(I),I=1,N)
   CLOSE(2)
65 FORMAT(1X,A12,E12.5,F4.0,F5.2,E12.5,F4.0,I2,I3,2E12.5,3I3,F12.2,
+ E12.6,10E12.6)
70 FORMAT(1X,F12.6,' 'F12.6)
75 FORMAT(1X,F12.7)
60 STOP
END

```

180 FO

```

C
C
C Esta subrotina calcula os residuos para a funcao f(t)
C
C   SUBROUTINE FUNC(A,MTOTAL,N1,REST)
C
C   DIMENSION E(50),REST(MTOTAL),A(N1),T(200),Y(200),BOLTEMPER(12)
+ ,M(12),CINF(12)
   REAL*8 SOMA,TAU(50),AUX1,AUX2,MMDEI,B(50),TAUO
   CHARACTER GRAF*50,PONTOS(50)*1
   COMMON DLT,T,Y,E,BOLTEMPER,L,NDATA,M,AOLD,IOLD,AMAX,CINF
   EQUIVALENCE( GRAF,PONTOS(1) )
   EXTERNAL MMDEI
C
   GRAF='
   IPOLD= 1
   SOMAE= 0.0
   N= N1-1-NDATA
   TAUO= DBLE(10.**A(N+1))
   IF( IOLD .EQ. 0) GOTO 80
   AOLD= A(N1)
   IOLD= 0
   DO 35 I=1,N
   X= SIN(A(I)*1.0E-5)
   XX= X*X
   PONTOS(IPOLD)=' '
   IP= INT((XX/AMAX)*50.)+1
   IF(IP .GT. 50) IP= 50
   PONTOS(IP)='+'
   IPOLD= IP
   B(I)= DBLE(XX)

```



```

      SOMAE= SOMAE + XX
35  WRITE(*,50)E(I),XX,GRAF
      WRITE(*,'(F15.4,E15.6)')SOMAE,TAUO
      WRITE(*,55)(ABS(A(N+1+J))+CINF(J),J=1,NDATA)
      WRITE(*,'(A10)')
C
      GOTO 85
80  DO 95 I=1,N
      X= SIN(A(I)*1.0E-5)
      XX= X*X
95  B(I)= DBLE(XX)
85  IF(L.EQ.0)GOTO 100
      I1= 1
      I2= M(1)
      DO 40 K=1,NDATA
      DO 30 I=1,N+1
30  TAU(I)= TAUO*DEXP(DBLE(E(I)/BOLTEMPER(K)))
      DO 10 J=I1,I2
      SOMA= 1.0D0
      AUX1= MMDEI(2,DBLE(T(J))/TAU(1),IER)
      DO 15 I=1,N
      AUX2= MMDEI(2,DBLE(T(J))/TAU(I+1),IER)
      SOMA= SOMA - B(I)*(AUX2-AUX1)/DBLE(DLT/BOLTEMPER(K))
15  AUX1= AUX2
10  REST(J)= Y(J) - SNGL(SOMA)*(ABS(A(N+1+K))+CINF(K))
      I1= I2 + 1
      IF(K+1 .LE. NDATA) I2= M(K+1)+I2
40  CONTINUE
50  FORMAT(1X,F10.6,F12.6,' i',A50)
55  FORMAT(1X,E15.6,E15.6,E15.6,E15.6,E15.6)
      IF(AOLD .NE. A(N1)) IOLD= 1
      RETURN
100 I1= 1
      I2= M(1)
      DO 140 K=1,NDATA
      DO 130 I=1,N+1
130 TAU(I)= TAUO*DEXP(DBLE(E(I)/BOLTEMPER(K)))
      DO 20 J=I1,I2
      SOMA= 0.0D0
      AUX1= MMDEI(2,DBLE(T(J))/TAU(1),IER)
      DO 25 I=1,N
      AUX2= MMDEI(2,DBLE(T(J))/TAU(I+1),IER)
      SOMA= SOMA + B(I)*(AUX2-AUX1)/DBLE(DLT/BOLTEMPER(K))
25  AUX1= AUX2
20  REST(J)= Y(J) - SNGL(SOMA)*(ABS(A(N+1+K))+CINF(K))
      I1= I2 + 1
      IF(K+1 .LE. NDATA) I2= M(K+1)+I2
140 CONTINUE
      IF(AOLD .NE. A(N1)) IOLD= 1
      RETURN
      END

```