UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DO DECAIMENTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA
EM LIGAS AMORFAS FERROMAGNÉTICAS

SBI-IFUSP

305M810T1702

MARIA LUÍSA SARTORELLI

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

TRABALHO FINANCIADO POR
FAPESP, CNPq, FINEP

SÃO PAULO

1990

Dt/ta: 28/09/90

538

S251e

M

e. 1

Sy/no 734840

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Sartorelli, Maria Luísa

Estudo do decaimento da susceptibilidade magnética em ligas amorfas ferromagnéticas. São Paulo, 1990.

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

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

Unitermos: 1.Ligas metálicas amorfas; 2.Propriedades magnéticas; 3.Decaimento da susceptibilidade magnética.

USP/IF/SBI - 26/90

R E S U M O

Fitas amorfas ferromagnéticas apresentam um decaimento com o tempo da susceptibilidade magnética. Tal fenômeno é conhecido como *aftereffect* ou desacomodação (DA). Para explicar esse fenômeno em ligas amorfas existem dois modelos importantes.

O modelo de Allia e Vinai prevê uma dependência do decaimento relativo da permeabilidade $\Delta\mu/\mu$ com a magnetostricção de saturação λ_s . Construímos um sistema de medidas adequado para realizar tais experimentos. Fabricamos e caracterizamos magneticamente três séries de composições $\text{Co}_{77-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (série 1: $x = 0, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9$; série 2: $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15$); $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (série 3: $x = 1, 3, 4, 5, 6, 7$). Preocupados em evitar a dispersão de dados freqüentemente observada na literatura, mantivemos os parâmetros de fabricação da fita constantes, bem como também a proporção de metalóides. Apesar dos cuidados, nossos resultados ainda apresentaram certa dispersão. Mesmo assim, foi possível concluir que nossos resultados são bem descritos pelo modelo.

A caracterização magnética das fitas de Co-Mn e o estudo da dependência da DA com λ_s nessas ligas deram origem a um artigo que se tornou nosso primeiro trabalho publicado em revista internacional.

O modelo proposto por Kronmüller dá maior ênfase à cinética dos processos responsáveis pelo decaimento da susceptibilidade. Por isso foi necessário construir um novo sistema que nos permitisse realizar medidas em diferentes temperaturas. Realizamos medidas de desacomodação em $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$. Conseguimos eliminar as contribuições irreversíveis da DA através de um tratamento térmico seguido de um processo de estabilização. Os resultados das medidas de DA foram ajustados de acordo com a expressão prevista pelo modelo, fornecendo um valor de $\tau_0 \cong 10^{-12}$ segundos, que é da ordem do inverso da frequência de Debye nesses materiais.

Concluimos que os dois modelos estudados são igualmente úteis no estudo da desacomodação e devem ser tratados como aspectos complementares do mesmo problema.

A B S T R A C T

Amorphous ferromagnetic alloys show a decay of magnetic susceptibility. This phenomenon is known as aftereffect or disaccomodation (DA). There are two major models which explain this effect in amorphous materials.

According to Allia *et al.* the decay of susceptibility presents a dependence on the saturation magnetostriction λ_s . We built an adequate system for measurement of DA based on this model. Ribbons of compositions: $\text{Co}_{77-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (series 1: $x = 0, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9$; series 2: $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15$); $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (series 3: 1, 3, 4, 5, 6, 7), were produced by melt-spinning. Production parameters were held constant as well as the metalloid concentration in order to prevent the data dispersion which is commonly observed in the literature. Despite our care, results show a certain dispersion, although it is possible to confirm the validity of this model in describing such alloys.

The magnetic characterization and study of the dependence of DA on λ_s on these alloys originated our first international publication.

Kronmüller proposes another model which emphasizes the kinetics of the processes originating such decay. We built another system which allows measurements at higher temperatures. Measurements were made in $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$. Irreversible contributions were eliminated by a heat treatment followed by a stabilization process. Fitting of the resulting data to the theoretical expression yields a value of $\tau_0 \cong 10^{-12}$ s, which corresponds in order of magnitude to the inverse of Debye frequency in these materials.

We conclude that both models are useful in the study of DA in amorphous and should be treated as complementary aspects of the same problem.

- ÍNDICE -

1 - INTRODUÇÃO.....	01
2 - ASPECTOS TEÓRICOS.....	05
2.1 MODELO FENOMENOLÓGICO DE DA EM AMORFOS.....	09
2.2 MODELO DE ALLIA E VINAI.....	12
2.3 MODELO DE KRONMÜLLER.....	19
2.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS.....	28
3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	31
3.1 EQUIPAMENTO DE MEDIDA.....	31
3.1.1 SISTEMA IMPULSIVO.....	32
A) CONSTRUÇÃO.....	32
B) PROCEDIMENTO DE MEDIDA.....	34
3.1.2 SISTEMA DESMAGNETIZANTE.....	37
A) CONSTRUÇÃO.....	37
B) PROCEDIMENTO DE MEDIDA.....	40
3.2.1 FABRICAÇÃO.....	43
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	44

4 - RESULTADOS

4.1 DEPENDÊNCIA DA DESACOMODAÇÃO COM λ_s	49
4.1.2 MODELO DE ALLIA <i>et al.</i>	49
4.1.3 FITAS DE Co-Mn.....	51
4.2. CINÉTICA DA DESACOMODAÇÃO.....	56
4.2.1 MODELO DE KRONMÜLLER.....	56
4.2.2 PROGRAMA DE AJUSTE.....	59

5 - CONCLUSÕES.....	72
---------------------	----

REFERÊNCIAS.....	75
------------------	----

1 - INTRODUÇÃO

Fitas amorfas ferromagnéticas possuem grande importância do ponto de vista tecnológico por apresentarem altos valores de susceptibilidade magnética, prestando-se, portanto, à fabricação de inúmeros dispositivos, como cabeças de gravação, blindagem magnética e componentes eletrônicos [1].

Esses materiais são, no entanto, metaestáveis, ou seja, evoluem ao longo do tempo e da temperatura para configurações mais estáveis, do ponto de vista termodinâmico. Macroscopicamente tal evolução se traduz, por exemplo, num decaimento da susceptibilidade magnética com o tempo. Tal fenômeno é conhecido como *after-effect* magnético da susceptibilidade ou desacomodação (DA). A Figura 1 ilustra esse fenômeno.

Figura 1 - Decaimento da permeabilidade observado em α -Fe contendo pequena quantidade de carbono [ref. 2, p.465].

Obviamente tal propriedade não é interessante tecnologicamente, já que implica numa degradação das qualidades do material e portanto num tempo de vida curto para o produto. Daí a

motivação para se estudar esse fenômeno. Uma maior compreensão dos mecanismos responsáveis pela desacomodação e sua relação com propriedades intrínsecas do material podem ajudar no desenvolvimento de tratamentos que confirmam uma maior estabilidade magnética a esses materiais.

Do ponto de vista estritamente científico, o estudo da DA também é bastante interessante, pois nos permite um contato com propriedades e conceitos físicos fundamentais. Além disso, a natureza caótica dos sistemas amorfos dá margem a que tais sistemas sejam tratados com formalismos diferentes, embora equivalentes. Esse contato com diferentes pontos de vista sobre um mesmo tema amplia nossa compreensão do assunto.

Outro aspecto importante da DA é a possibilidade de se usar tal fenômeno como um instrumento de caracterização magnética de materiais, já que sua medida fornece informações a respeito da estabilidade do material, além de ser uma propriedade bastante sensível a mudanças estruturais que ocorram devido a tratamentos térmicos ou outros processos similares.

Existem basicamente dois modelos teóricos que procuram explicar o fenômeno da desacomodação. Ambos concordam, em princípio, que a DA está relacionada com a desordem estrutural do material e não com um tipo específico de átomo presente na liga. Os modelos também concordam que o decaimento da susceptibilidade é devido a um reordenamento de defeitos estruturais, interagindo com a direção de magnetização local. A natureza de tais defeitos não está contudo esclarecida.

O modelo desenvolvido por Allia *et.al.* identifica esses defeitos como flutuações das tensões de cisalhamento em escala atômica, conforme conceitos desenvolvidos por Egami *et al.*. Esses defeitos interagem com a magnetização via interação magneto-elástica.

Kronmüller *et al.*, por outro lado, baseados em observações de DA em ligas não-magnetostrictivas, identificam os defeitos como pares de átomos magnéticos (metal-metal, metal-metalóide), interagindo com a magnetização de saturação por meio de termos de *exchange* e spin-órbita, além do termo magnetoelástico. Além disso, esse modelo dá uma ênfase maior à

cinética do processo de DA.

Nosso objetivo ao realizar este trabalho foi entrar em contato com esses dois modelos e ao mesmo tempo equipar o Laboratório de Materiais Magnéticos com mais essa técnica de caracterização magnética de materiais.

Construímos dois sistemas para medir DA. O sistema 1 nos permite realizar medidas à temperatura ambiente através do método impulsivo, que consiste em saturar a amostra com um pulso de campo magnético no instante inicial. O sistema 2 possui uma câmara de atmosfera controlada acoplada a um forno resistivo que atinge até 200 °C. Nesse sistema as amostras são desmagnetizadas no início do processo de medida.

Com o sistema 1 estudamos a dependência da DA com a magnetostricção de saturação. Para isso fabricamos e caracterizamos ligas de composição $\text{Co}_{77-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{14}\text{B}_9$ ($x = 0 - 15$) e $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ ($x = 1 - 9$). Essas composições apresentam valores altos de magnetização de saturação (~ 0.8 T) e susceptibilidade magnética. A magnetostricção de saturação é baixa e varia com a composição, indo de valores negativos para positivos com o acréscimo de Mn.

Os resultados das medidas de DA mostram alguma dispersão, apesar dos cuidados que foram tomados para se manter os parâmetros relevantes constantes. Apesar disso é possível afirmar que o modelo de Allia *et al.* descreve bem o comportamento da DA em relação à magnetostricção nesses materiais.

Com o sistema 2 estudamos a dependência da DA com a temperatura para uma amostra de composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, tratada termicamente. A análise de isotermas obtidas a diferentes temperaturas nos forneceu o espectro de energias de ativação do processo de DA.

Além da introdução, este trabalho conta com mais quatro capítulos. No capítulo 2 fazemos uma breve exposição dos modelos teóricos acima citados. Pretendemos assim oferecer um guia de orientação ao leitor que estiver interessado em entender o problema da DA mais a fundo. O capítulo 3 descreve a montagem dos sistemas de medida, as técnicas de caracterização física e magnética e os resultados da caracterização das ligas de Co-Mn. No

capítulo 4 apresentamos os resultados das medidas de DA. O capítulo 5 trata das conclusões e futuras linhas de trabalho abertas pela disponibilidade de equipamentos de medida de DA.

2 - ASPECTOS TEÓRICOS

Já no final do século passado [3] foi observado que amostras cristalinas de α -Fe contendo pequenas quantidades de impurezas intersticiais apresentavam viscosidade magnética, ou seja, com a aplicação de um campo externo a magnetização da amostra aumentava lentamente até atingir um valor de saturação. Da mesma forma foi observado que nesses materiais a susceptibilidade inicial χ apresentava um decaimento com o tempo (Figura 2). Tal fenômeno ficou conhecido como *aftereffect* da susceptibilidade ou desacomodação (DA).

Figura 2 - Esquematicamente [4]: (a) Decaimento da permeabilidade após desmagnetização. (b) Viscosidade magnética observada após súbita mudança de H.

Tanto a viscosidade magnética quanto a desacomodação apresentam, nesse material cristalino, um comportamento exponencial e dependem fortemente da temperatura, podendo ser observados somente em um estreito intervalo de temperatura (Figura 3).

Após estudos sistemáticos [6,7] descobriu-se que esses fenômenos têm uma origem comum: a interação de pares atômicos Fe-C com a direção de magnetização local. Os átomos de carbono,

Em materiais amorfos ferromagnéticos a DA constitui uma propriedade geral, tendo sido observada em vidros de diferentes composições, contendo diferentes metais de transição e metalóides [8-14]. Nesses materiais o decaimento da susceptibilidade é logarítmico e o espectro de tempos de relaxação é contínuo e bastante largo, possuindo basicamente a mesma forma em diferentes materiais (Figura 5).

Figura 5 - Desacomodação observada em liga amorfa de Co-Ni-Fe-Si-B a 15 °C e a 260 °C (círculos vazados e cheios, respectivamente) [10].

As evidências expostas acima indicam que a DA em amorfos é fenômeno estrutural independente da composição da liga. O mecanismo responsável pela DA nesses materiais não é bem conhecido. Analogias com o caso de materiais cristalinos permite supor que se trate de processos de ordenamento de "defeitos" interagindo com a direção de magnetização local. Esses defeitos podem ser grupos de átomos ou átomos isolados.

Existem dois modelos importantes que procuram explicar a DA em materiais amorfos. Ambos supõem a presença de defeitos termicamente ativados, interagindo com a direção de magnetização local. Embora diverjam na concepção desses defeitos, chegam a expressões semelhantes para a dependência temporal de χ . Apesar disso cada modelo enfatiza um aspecto diferente do problema.

No item 2.1 fazemos um desenvolvimento fenomenológico da DA em amorfos a fim de mostrar que seu comportamento logarítmico implica numa distribuição de tempos de relaxação

pequenos em relação aos átomos de Fe da rede cristalina, tendem a ocupar os interstícios do plano perpendicular à direção de magnetização local (Figura 4). A brusca mudança na direção de magnetização provoca um redirecionamento dos pares atômicos, via difusão dos átomos. Esse reordenamento ocorre por ativação térmica e possui, portanto, um tempo de relaxação associado.

Figura 3 - Viscosidade magnética observada para aço com baixo teor de carbono (ref. 5, p.304).

Figura 4 - Rede bcc de α -Fe mostrando as posições intersticiais que podem ser ocupadas por átomos de C (ref. 5, p.310).

bastante larga [12]. Nesse desenvolvimento não nos preocupamos com as possíveis causas do fenômeno.

Nos itens 2.2 e 2.3 vamos expor resumidamente os dois modelos citados, desenvolvidos por Allia, e Kronmüller *et al.* e que procuram explicar a origem da DA em amorfos.

No item 2.4 comparamos os dois modelos, destacando suas diferenças e pontos em comum.

2.1 MODELO FENOMENOLÓGICO DE DA EM AMORFOS

Vamos supor que a uma dada temperatura T a DA possa ser descrita por uma distribuição de tempos de relaxação correspondentes cada qual a eventos independentes.

Seja μ_0 o valor da permeabilidade em $t = 0$. O decaimento relativo da permeabilidade pode ser escrito como:

$$\frac{\mu(t)}{\mu_0} = \int_0^{\infty} f(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau, \quad (1)$$

onde $f(\tau)$ é uma função de distribuição de tempos de relaxação.

Se os processos são independentes e ativados termicamente, vale a lei de Arrhenius:

$$\tau_i = \tau_0 \exp(Q_i/kT), \quad (2)$$

onde τ_0 é uma constante e Q_i é a energia de ativação do processo, correspondendo à altura da barreira (Figura 6).

Figura 6 - Esquema de um sistema de dois níveis (SDN).

Para simplificar vamos supor que a distribuição $P(Q)$ de energias de ativação seja constante entre Q_1 e Q_2 e nula fora desse intervalo (Figura 7). Pela condição de normalização:

$$\int_{Q_1}^{Q_2} P(Q) dQ = 1$$

$$\Rightarrow P(Q) = \begin{cases} \frac{1}{Q_2 - Q_1} & Q_1 \leq Q \leq Q_2 \\ 0 & Q < Q_1 \text{ ou } Q > Q_2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow f(\tau) = \begin{cases} \frac{1}{\ln(\tau_2/\tau_1)} \frac{1}{\tau} & \tau_1 \leq \tau \leq \tau_2 \\ 0 & \tau < \tau_1 \text{ ou } \tau > \tau_2 \end{cases}$$

Assim:

$$\begin{aligned} \frac{\mu(t)}{\mu_0} &= \frac{1}{\ln(\tau_2/\tau_1)} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{\ln(\tau_2/\tau_1)} \left[N\left(\frac{t}{\tau_2}\right) - N\left(\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

onde:

$$N(\alpha) = \int_{\alpha}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy.$$

A integral $N(\alpha)$ pode ser aproximada por uma série [5]. Para que possamos visualizar o tipo de comportamento exibido pela expressão (3) vamos truncar a série em seu primeiro termo variável. Assim:

$$N(\alpha) \approx -0.577 - \ln \alpha \quad \text{para } \alpha \ll 1,$$

$$N(\alpha) \approx \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \quad \text{para } \alpha \gg 1.$$

Quando $\tau_1 \ll t < \tau_2$ a expressão (3) fica:

$$\frac{\mu(t)}{\mu_0} = \frac{1}{\ln(\tau_2/\tau_1)} (\ln \tau_2 - 0.577 - \ln t) \quad (4)$$

A Figura 7.a mostra a simulação numérica da expressão (3), de acordo com a distribuição de energias de ativação

mostrada em 7.b e assumindo $\tau_0 = 1 \times 10^{-12}$ segundos e $T = 300$ K.

Comparando a simulação da Figura 7.a com um exemplo real de DA em amorfos (Figura 5) concluímos que nesses materiais o fenômeno é provocado por uma distribuição contínua de energias de ativação.

Figura 7 - (a) Simulação do decaimento relativo da permeabilidade baseado na expressão (4) e assumindo $\tau_0 = 1 \times 10^{-12}$ s.
(b) Espectro de energias de ativação $P(Q)$ constante.

No modelo proposto por Allia e Vinai [15], a DA é provocada pela interação magnetostrictiva entre regiões de tensão de cisalhamento e a direção de magnetização.

Esta proposição baseia-se num modelo desenvolvido por Egami *et al.* [16] que descreve as flutuações da estrutura atômica local de um material amorfo em termos de tensões internas e suas correlações.

Vamos aqui fazer uma breve exposição do modelo ressaltando apenas suas características principais.

A cada posição atômica associa-se um tensor de tensão interna σ_{ij} em termos das forças locais entre pares atômicos. É possível então calcular duas quantidades invariantes: a tensão de cisalhamento τ_c e a pressão hidrostática p , que são definidas a seguir:

$$\tau_c = \left[\frac{1}{3} \left[\frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2}{2} + \frac{(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2}{2} + \frac{(\sigma_{33} - \sigma_{11})^2}{2} \right] + \sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 \right] \quad (5)$$

$$p = \frac{1}{3} \sum_i \sigma_{ii}$$

Defeitos estruturais são definidos como regiões onde os valores locais de p e τ_c diferem de seus valores médios por mais de um certo valor típico p^* e τ_c^* , derivados da teoria. Através de simulações numéricas [17] observou-se que os valores de p e τ_c estão espacialmente correlacionados, numa extensão de 10 a 20 posições atômicas. Portanto os defeitos correspondem a pequenas regiões onde as tensões podem ser de tração (defeitos p), compressão (defeitos n) ou de cisalhamento (defeitos τ_c) (figura 8).

Tais defeitos podem se movimentar dentro da matriz

amorfa através de dois processos básicos:

(a) recombinação de defeitos p e n , que ocorre por difusão irreversível e caracteriza um processo de relaxação estrutural. Cálculos [18] demonstram que as energias de ativação desses processos se concentram entre 1.7 e 2.5 eV.

(b) movimento de defeitos τ_c que ocorre sem difusão atômica e exige energias bem mais baixas, podendo ser considerado como um movimento coerente do defeito como um todo entre posições quase-equivalentes. Neste caso o processo é considerado reversível.

Figura 8 - Simulação de uma camada de estrutura amorfa com defeitos definidos em termos de p e τ_c : (a) Quadrados representam átomos centrais de um defeito de tração (tipo p); triângulos representam átomos centrais de um defeito de compressão (tipo n). (b) Quadrados representam átomos centrais de defeitos de cisalhamento (tipo τ_c); triângulos representam regiões de baixo τ_c . Alguns defeitos estão circundados por curvas [17].

No desenvolvimento do modelo, assume-se que os defeitos estruturais sejam separados espacialmente, de forma que pos-

sam ser tratados como independentes. Dessa forma pode-se associar uma energia magnética para cada defeito e por meio da estatística de Boltzmann determinar a população de equilíbrio de cada nível de energia.

Ao se considerar a energia magnetoelástica do sistema, consegue-se mostrar que apenas as regiões de tensão de cisalhamento interagem com a direção de magnetização local através da magnetostricção de saturação λ_s , dando origem à DA.

A energia magnética total por unidade de volume de um defeito de tensão é dada por [15]:

$$\epsilon = -g \mu_B H_M \cdot S - 3/2 \lambda_s \sum_{ij} \sigma_{ij} \gamma_i \gamma_j \quad (6)$$

onde:

- g = fator giromagnético;
- μ_B = magneton de Bohr;
- H_M = campo de *exchange*;
- S = vetor de magnetização local;
- λ_s = magnetostricção de saturação;
- σ_{ij} = tensor de tensão;
- γ_i = cosseno diretor de magnetização local.

Estimativas indicam que em materiais amorfos a interação magnetoelástica é bem menor que a energia de *exchange* [15]. Isso permite algumas simplificações da expressão (6), que pode então ser escrita como:

$$\epsilon = -a \left(1 + \frac{3}{2} \lambda_s \frac{\sigma_{22}}{a} \right) \quad (7)$$

onde: $a = g \mu_B |H_M| |S|$ é a constante de *exchange*.

Em temperaturas bem abaixo da temperatura de cristalização T_x , onde os processos de relaxação estrutural são insignificantes, os movimentos dos defeitos são locais e podem ser considerados reversíveis. Ou seja, os movimentos se realizam entre posições de mínimo adjacentes, cujas energias ϵ são quase-equivalentes.

Vamos considerar o movimento entre duas posições de

mínimo. No equilíbrio térmico, o número de defeitos que ocupam o nível de energia ϵ_1 é dado por:

$$N_1 = \frac{N_{1,2} \exp(\epsilon_1/kT)}{\exp(\epsilon_1/kT) + \exp(\epsilon_2/kT)} \quad (8)$$

onde: $N_{1,2}$ é o número total de defeitos ocupando os níveis de energia ϵ_1 e ϵ_2 .

Para calcular a energia total é necessário realizar uma média volumétrica de energia de todos os defeitos:

$$\bar{E} = \langle N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 \rangle \quad (9)$$

Quando a parede de Bloch é deslocada a magnetização de um elemento de volume é rodada de um ângulo α , alterando as componentes do tensor de tensão e portanto os níveis de energia ϵ_1 . Mas imediatamente após a rotação, o número de defeitos que ocupam cada nível de energia permanece inalterado, já que a redistribuição dos sistemas de dois níveis se dá gradualmente.

Assim a nova energia total é dada por:

$$\bar{E}' = \langle N_1 \epsilon'_1 + N_2 \epsilon'_2 \rangle \quad (10)$$

É importante notar que para calcular $\bar{E}$ e $\bar{E}'$ é necessário introduzir um sistema de coordenadas S , o qual após o deslocamento da parede se transforma em S' .

Estamos interessados na diferença de energia ΔE , antes e depois do deslocamento da parede [15]:

$$\Delta E = \bar{E}' - \bar{E} \quad (11)$$

O valor de ΔE varia em função do deslocamento da parede de Bloch. Isso dá origem a um campo magnético que tende a

atrair a parede para uma posição de mínimo de energia. Esse campo é denominado campo de viscosidade H_T e define-se por [19]:

$$H_T = \frac{1}{2} \frac{1}{I_s} \frac{\delta \Delta E}{\delta \xi} \quad (12)$$

onde: I_s é a magnetização de saturação;
 ξ é o deslocamento da parede.

Na Figura 9 mostramos o comportamento de uma função proporcional ao campo de viscosidade - $g_p(\xi)$ - quando as paredes de Bloch são submetidas a um campo magnético alternado.

Empiricamente medimos a variação da indução magnética $\Delta B = B(t_1) - B(t_2)$. A dependência temporal de B pode ser expressa como:

$$B(t) = \mu_0 [H_e + H_T(\xi, t)] \quad (13)$$

com: $H_T(\xi, t) = H_T(\xi) G(t)$,

onde: H_e = campo externo;
 H_T = campo de viscosidade;
 $G(t)$ = função monotonicamente decrescente do tempo com limites $G(0)=1$ e $G(\infty)=0$.

Figura 9 - Comportamento da função $g_p(\xi) = 2 I_s H_T(\xi)/\alpha$, onde α é uma constante [19].

Pode-se mostrar [19] que o decaimento relativo da permeabilidade é dado por:

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{\Delta B}{B} \Big|_{B=0} = \frac{\mu_0 L}{2I_S} \left[\frac{\delta H_T(\xi, t)}{\delta \xi} \right]_{\xi=0} \quad (14)$$

onde: L é a distância entre duas paredes de domínio.

Calculando ΔE [15] e utilizando as igualdades (12) e (13) obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu(t_1, t_2)}{\mu(t_2)} &= \frac{\mu(t_1) - \mu(t_2)}{\mu(t_2)} \\ &= g_p(\xi) \frac{9}{80} \frac{\langle N \rangle_T}{kT} \frac{[G(t_1) - G(t_2)]}{H_e I_S} \lambda_S^2 \langle \tau^2 \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

onde: $\langle N \rangle_T$ é o número total de defeitos móveis à temperatura T .

A expressão acima prediz uma dependência quadrática da DA com λ_S . Ou seja, materiais com $\lambda_S = 0$ não apresentam DA. Isso foi realmente observado em ligas amorfas à base de ferro [15]. No entanto, quando ligas à base de cobalto começaram a ser estudadas, observou-se que mesmo as composições não magnetostrictivas apresentavam DA [20].

Para explicar tais resultados Allia *et al.* refinaram seu modelo [21, 22], avaliando as flutuações na energia de anisotropia magnética local provocadas pela distorção da estrutura amorfa. Para realizar os cálculos, foi considerado apenas o poliedro cujos vértices coincidem com os primeiros vizinhos de um átomo central. Para icosaedros a energia de anisotropia magnética é nula. Se o poliedro se afasta da simetria icosaédrica a energia de anisotropia aumenta. Ora, a distorção da simetria icosaédrica está relacionada com as componentes de cisalhamento do tensor de tensão σ_{ij} . Portanto, a variação na energia de anisotropia pode ser expressa em termos de uma energia magnetoelástica local [20]. Como consequência obtemos uma nova constante efetiva de magnetostricção λ_{eff} , cujo quadrado é expresso como:

$$\lambda_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{25} \left[8 \pi \lambda_s^2 + \frac{1}{2\pi} \langle m \rangle \langle \lambda_g \rangle^2 \right], \quad (16)$$

onde m reflete o grau de distorção da configuração. Para simetrias icosaédricas, $m = 0$ [22].

Além disso, nota-se pela expressão (15) que o valor da DA depende do deslocamento ξ da parede de domínio.

Para uniformizar as medidas e permitir a comparação do valor de DA em diferentes materiais, considera-se sempre a situação em que o valor de $g_p(\xi)$ é máximo. Pela Figura 9 vemos que isso ocorre quando $\xi = 0.45 A$ ($2A$ é a espessura da parede de domínio). Nesse ponto $g_p(\xi = 0.45A) = 2.55$.

A partir das observações feitas acima, calcula-se a nova expressão para a DA:

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = 2.55 \frac{3}{32} \frac{\langle N \rangle_T}{kT} \frac{[G(t_1) - G(t_2)]}{H_e I_s} \lambda_{\text{eff}}^2 \langle \tau^2 \rangle \quad (17)$$

A Figura 10 mostra o comportamento do produto $(\Delta \mu / \mu) H_e I_s$ em função de $|\lambda_s|$ para diversas ligas [22]. Os círculos abertos e fechados correspondem a ligas à base de Co e Fe, respectivamente.

Figura 10 - Comportamento à temperatura ambiente do produto $(\Delta \mu / \mu) H_e I_s$ em função de $|\lambda_s|$ para ligas amorfas ricas em Fe (círculos cheios) e Co (círculos abertos) [22].

Como vimos anteriormente em α -Fe com baixo teor de carbono, a DA está relacionada com o rearranjo de pares atômicos Fe-C dentro das paredes de domínio, o que ocorre pela difusão de átomos de carbono pelos interstícios da rede de ferro.

Em cristais binários como Fe-Ni e Fe-Si [5], a DA ocorre devido à existência de vacâncias em equilíbrio térmico, que propiciam o rearranjo dos pares atômicos mediante ativação térmica.

Kronmüller, por analogia, considera que em materiais amorfos também ocorra a formação de pares atômicos do tipo metal-metal ou metal-metalóide. O rearranjo desses pares é possível devido à existência de volumes livres - característica fundamental de amorfos - que permitem a difusão atômica de curto alcance. Os volumes livres são decorrência da não periodicidade do arranjo atômico: o desajuste entre átomos de diferentes raios conduz a espaços vazios entre eles.

Na Figura 11 vemos, na representação do modelo de esferas duras, duas orientações possíveis de um par de átomos magnéticos, na vizinhança de um volume livre.

No equilíbrio térmico cada par atômico i com orientação j possui uma energia de anisotropia magnética [23] dada por:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \cos^2 \theta_{ij} \quad (18)$$

onde: ϵ_0 é a energia magnética local devido à interação de exchange, spin-órbita e magnetoelástica;

θ_{ij} é o ângulo entre a magnetização espontânea M_s e o eixo de simetria do i -ésimo par na direção j .

Figura 11 - Modelo de esferas duras ilustrando as duas orientações possíveis de um par atômico magnético na vizinhança de um volume livre.

Para tratar o problema, utiliza-se o sistema de dois níveis de Anderson (SDN), que é esquematizado na Figura 12.

Figura 12 - Representação esquemática do sistema de dois níveis, mostrando os níveis de energia ocupados pelo par atômico da Figura 11.

Q é a energia de ativação relacionada ao material não magnético.

Cada nível de energia corresponde a uma orientação do par atômico em relação à direção de magnetização local. A diferença na energia magnética entre as duas orientações é escrita como 2Δ :

$$2\Delta_i = \epsilon_{11} - \epsilon_{12} \quad (19)$$

Para calcular a população de cada nível supõe-se que não existem transições entre configurações com diferentes 2Δ . Isso equivale a considerar que os diferentes SDN's são desacoplados. Se assim for podemos usar a estatística de Boltzmann e determinar os números de ocupação, na configuração de equilíbrio, de todos os SDN's caracterizados pela energia de separação 2Δ . Nessa contagem o índice i desaparece.

$$n_j^\infty(\Delta) = n_0^\infty \frac{\exp\{(-1)^j \Delta/kT\}}{2 \cosh(\Delta/kT)} \quad j = 1, 2 \quad (20)$$

onde: n_j é o número de pares atômicos no nível j ;
 n_0 é o número total de pares atômicos móveis à temperatura T ;
 ∞ indica equilíbrio térmico.

Em seguida temos que estabelecer a dependência temporal do número de ocupação. Como a transição entre as duas orientações ocorre por ativação térmica é possível definir uma frequência de transição do nível j para j' , dada pela relação de Arrhenius:

$$\nu_{jj'} = \nu_{00} \exp(S/k) \exp[-(Q-\epsilon_j)/kT] \quad (21)$$

onde: S é a entropia de ativação do processo;
 ν_{00} é uma constante da ordem da frequência de Debye.

Supomos que a variação temporal do número de ocupação obedece à seguinte equação diferencial:

$$\frac{dn_j}{dt} = -\nu_{jj'} n_j + \nu_{j'j} n_{j'}, \quad j \neq j' \quad (22)$$

Considerando-se somente configurações quase-equivalentes, temos que $\epsilon_j \ll Q$. Além disso supõe-se que S e ν_{00} sejam independentes dos níveis de energia. Podemos então considerar que $\nu_{12} = \nu_{21} = \nu$:

$$\nu = \nu_0 \exp(-Q/kT)$$

onde: $\nu_0 = \nu_{00} \exp(S/k)$ é característico do material.

Reescrevendo a expressão acima em termos do tempo de relaxação $\tau = \nu^{-1}$, temos:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/kT). \quad (23)$$

Supondo que no instante $t=0$ as duas orientações estejam igualmente ocupadas, podemos resolver a equação (22) e determinar a probabilidade de ocupação de cada nível em função do tempo [23]:

$$n_j(\Delta, t) = \frac{n_0}{2} \left\{ 1 - (-1)^j \tanh\left(\frac{\Delta}{kT}\right) [1 - \exp(-t/\tau_R)] \right\} \quad (24)$$

onde: $\tau_R = \tau/2$.

Simultaneamente a processos reversíveis podem ocorrer processos de relaxação estrutural causados pela difusão de longo alcance dos volumes livres. O desaparecimento dos volumes livres provoca uma diminuição no número de pares atômicos móveis [24]. Assim temos:

$$n_0(t) = n_\infty + [n_0(0) - n_\infty] \exp(-t/\tau_A), \quad (25)$$

onde: n_∞ é o número de pares atômicos em equilíbrio à temperatura T ;

τ_A denota o tempo do processo de relaxação estrutural.

Observamos portanto que no caso mais geral, o processo de ocupação dos níveis de energia segue um comportamento logarítmico com dois tempos de relaxação, τ_R e τ_A , relacionados a processos reversíveis e irreversíveis, respectivamente.

As fitas em estado *quenched*, devido ao próprio processo de fabricação, apresentam um excesso de volume livre que tende a desaparecer, via relaxação estrutural, quando o material é submetido a altas temperaturas. Tal processo é irreversível, pois conduz a configurações energeticamente mais estáveis. Assim, após um tratamento térmico conveniente, o excesso de volume livre desaparece e o número de pares atômicos móveis atinge um valor de equilíbrio. Nesse estado portanto, os processos irreversíveis já ocorreram e $\tau_A = 0$.

O próximo passo no desenvolvimento do modelo consiste em relacionar a variação no número de ocupação dos níveis de energia e o comportamento da permeabilidade.

Quando em $t=0$ um material é desmagnetizado, os pares atômicos se orientam em todas as direções ocupando igualmente todos os níveis de energia passíveis de serem ocupados àquela temperatura.

Mas imediatamente após a desmagnetização as paredes de domínio passam a se mover sob a ação de um potencial de *pinning* E_0 resultante das estruturas de defeitos e das irregularidades geométricas da superfície. Superposto a este, tem-se também um potencial de estabilização E_s dependente do tempo, causado pelo rearranjo dos pares atômicos. Sendo U o deslocamento da parede de sua posição original, temos [23]:

$$E(U, t) = E_0(U) + E_s(U, t) \quad (26)$$

Para calcular $E(U, t)$ devemos determinar a energia magnética ϵ_{ij} de cada defeito e em seguida somar sobre todas as posições e orientações dos defeitos. Como já dissemos, a energia ϵ_{ij} é a soma de três termos, relativos à interação de *exchange*, acoplamento spin-órbita e interação magnetoelástica.

Para realizar um cálculo quantitativo de $E(U,t)$ é necessário associar um sistema de coordenadas à parede de domínio. Supondo que as coordenadas dos defeitos sejam quantidades estatisticamente independentes e tenham uma distribuição simétrica de valores, é possível realizar uma média volumétrica sobre os parâmetros. Tais cálculos estão feitos na referência [23].

A Figura 13 é uma representação esquemática da relação entre a orientação dos pares atômicos e o potencial de estabilização.

A maior ou menor mobilidade das paredes de domínio e conseqüentemente o valor da susceptibilidade inicial χ dependem do potencial de estabilização. Cálculos [25] mostram que a relação entre a relutividade r ($r = 1/\chi$) e o potencial de estabilização é dado por:

$$\Delta r(t) = \frac{1}{\chi(t)} - \frac{1}{\chi_0} = \frac{1}{2 M_S^2 S_B} \frac{d^2 E_S(U,t)}{dU^2} \Big|_{U=0} \quad (27)$$

onde: S_B é a área da parede de domínio por unidade de volume.
 χ_0 é a susceptibilidade inicial da amostra desmagnetizada em $t = 0$.

Figura 13 - Esquema da distribuição temporal dos pares atômicos magnéticos e sua relação com o potencial de estabilização.

No caso de processos reversíveis, em que $\Delta \ll kT$ e o deslocamento U é menor que a espessura da parede de domínio [23], temos:

$$\Delta r(t) = \frac{2}{15 M_S^2 S_B} \frac{c_\infty \langle \epsilon_{eff}^2 \rangle}{\delta_0 kT} G(t) \quad (28)$$

onde: c_∞ é a concentração de equilíbrio de pares móveis à temperatura T , calculada a partir de uma média volumétrica do número de defeitos n_∞ ;

δ_0 se relaciona com a largura da parede de domínio δ_B pela expressão $\delta_0 = \pi \delta_B$;

$\langle \epsilon_{eff}^2 \rangle$ é a constante efetiva de interação.

$G(t)$ é a função de relaxação que descreve o comportamento temporal da relutividade.

O termo $\langle \epsilon_{eff}^2 \rangle$ é calculado [20] a partir de uma média estatística de valores de energia de *exchange*, acoplamento *spin-órbita* e energia magnetoelástica.

A função de relaxação $G(t)$ depende da natureza do material estudado e de sua história térmica. Sua forma mais geral é dada por:

$$G(t) = G_R(t) \left\{ 1 + \frac{\Delta c(T)}{c_\infty} G_A(t) \right\} \quad (29)$$

onde: $G_R(t)$ descreve os processos reversíveis;

$G_A(t)$ descreve os processos irreversíveis;

$\Delta c = c_0(0) - c_\infty$ corresponde ao excesso de volume livre à temperatura T .

Quando o processo de reordenamento dos pares é descrito por valores únicos de τ_A e τ_R , $G(t)$ assume uma forma

exponencial com:

$$\begin{aligned} G_R(t) &= 1 - \exp(-t/\tau_R) \\ G_A(t) &= \exp(-t/\tau_A) \end{aligned} \quad (30)$$

Neste caso podemos distinguir qualitativamente três comportamentos diferentes para $G(t)$:

(a) $\tau_A \gg \tau_R$ - Para tempos menores que $t = \tau_A$, a DA pode ser considerada reversível. $G(t)$ exibe um pico de relaxação largo, como se pode ver pela Figura 14.a.

(b) $\tau_A \sim \tau_R$ - Os processos reversíveis e irreversíveis têm amplitudes opostas. $G(t)$ apresenta um pico de relaxação bastante estreito (Figura 14.b).

(c) $\tau_A \gg \tau_R$ - O excesso de volume livre desaparece rapidamente diminuindo a amplitude da DA (Figura 14.c).

A não periodicidade dos amorfos gera uma grande variedade de sistemas de dois níveis com diferentes Q e 2Δ . Supondo que os diferentes SDN's são desacoplados, podemos trabalhar com uma distribuição de sistemas de dois níveis independentes. Nesse caso os tempos de relaxação devem ser substituídos por funções de relaxação correspondentes:

$$G_A(t) = \int \exp(-t/\tau_A) f(\tau_A) d\tau_A, \quad (31)$$

$$G_R(t) = \int [1 - \exp(-t/\tau_R)] f(\tau_R) d\tau_R$$

onde: $f(\tau_A)$ e $f(\tau_R)$ são as funções de distribuição dos tempos de relaxação τ_A e τ_R .

Figura 14 - Função $G(t)$ para diferentes tempos de relaxação: (a) $\tau_A = 5 \tau_R$; (b) $\tau_R = \tau_A$; (c) $\tau_A = 0.5 \tau_R$. Curvas pontilhadas representam $G_A(t)$; curvas tracejadas, $G_R(t)$. Curvas cheias representam o produto $G(t) = G_A(t) G_R(t)$.

2.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS

A primeira diferença entre os modelos descritos reside na concepção dos "defeitos" que dão origem à desacomodação.

Para Allia os defeitos são regiões equivalentes a dez ou vinte posições atômicas, nas quais os valores do tensor de tensão diferem de um certo valor típico. A partir daí ele define dois tipos de processos: processos irreversíveis, provocados pela combinação dos defeitos p e n, o que ocorre mediante difusão atômica de longo alcance; processos reversíveis, relacionados com defeitos de cisalhamento. Neste caso o cluster de átomos se movimenta entre posições de mínimo de energia equivalentes, por meio de difusão atômica de curto alcance.

Kronmüller, fazendo uma analogia com o fenômeno de desacomodação em materiais cristalinos, prefere modelar em termos de pares de átomos interagindo com a magnetização local na vizinhança de um defeito tipo vacância. Neste modelo também se consideram dois processos distintos: irreversíveis, que ocorrem por difusão de longo alcance levando a configurações mais estáveis, e que provocam uma diminuição do volume livre do material e portanto, do número de defeitos móveis disponíveis; reversíveis, que estão relacionados com difusão de curto alcance e implicam em transições entre configurações energeticamente quase-equivalentes.

Apesar dessa diferença conceitual, o desenvolvimento de ambos os modelos segue o mesmo procedimento, ou seja, utiliza-se o SDN e a estatística de Boltzmann para calcular a população de cada nível de energia e obter a energia total do sistema.

A partir das expressões (12), (14) e (28), temos:

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{\mu(t_1) - \mu(t_2)}{\mu(t_2)} = \frac{\mu_0 L}{4I_s^2} \frac{\delta^2 H_T(\xi, t)}{\delta \xi^2} \quad (32)$$

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r(t)-r(0)}{r(0)} = \frac{\chi_0}{2 M_S^2 S_B} \frac{d^2 E_S(U,t)}{dU^2} \quad (33)$$

Lembrando que $S_B = 1/L$ e que $\mu = \chi + \mu_0 \approx \chi$, para materiais ferromagnéticos, temos:

$$\frac{r(t)-r(0)}{r(0)} = \left[\frac{1}{\chi(t)} - \frac{1}{\chi_0} \right] \chi_0 \approx \frac{\mu(0)-\mu(t)}{\mu(0)} = \frac{\Delta \mu}{\mu}.$$

Conclui-se portanto que qualitativamente, as expressões (32) e (33) são semelhantes. Quantitativamente o mesmo não ocorre, já que $H_T(\xi, t)$ e $E_S(U, t)$ são calculados a partir de conceitos diferentes.

A diferença na conceituação dos defeitos acaba conduzindo a expressões diferentes para o comportamento da DA. Vamos comparar as expressões (17) e (29):

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = 2.55 \frac{3}{32} \frac{\langle N \rangle_T}{kT} \frac{[G(t_1) - G(t_2)]}{H_0 I_S} \lambda_{eff}^2 \langle \tau^2 \rangle \quad (17)$$

onde:

$$\lambda_{eff}^2 = A_1 + B_1 \lambda_S^2.$$

$$\Delta r(t) = \frac{2}{15 M_S^2 S_B} \frac{c_0 \langle (\epsilon_{eff}^2) \rangle}{\delta_0 kT} G(t) \quad (29)$$

onde:

$$\epsilon_{eff}^2 = A_2 + B_2 \lambda_S^2.$$

Apesar das diferenças, os dois modelos exibem o mesmo tipo de dependência com λ_S . Os coeficientes A e B, no entanto, são definidos de maneira diferente em cada modelo. Pelo fato de dependerem de grandezas microscópicas difíceis de serem mensuradas experimentalmente, torna-se difícil realizar uma comparação quantitativa entre eles.

Outra diferença importante entre os modelos é a grandeza que se mede. No modelo de Allia mede-se a DA da permeabilidade máxima, o que em geral ocorre por volta de $H \approx 1$ A/m. O

modelo de Kronmüller trabalha com a permeabilidade inicial, com $H \cong 0.25 \mu T$.

Experimentalmente cada autor enfatiza um aspecto diferente do problema: Allia "congela" a dependência temporal da DA estudando o fenômeno entre dois instantes fixos de tempo. Trabalhando com diferentes composições, ele consegue mostrar a dependência com λ_s . Kronmüller, por sua vez estuda a evolução da DA com o tempo e a temperatura, procurando obter informações sobre a reversibilidade ou não dos processos responsáveis por esse fenômeno.

3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 - EQUIPAMENTO DE MEDIDA

Existem duas maneiras principais de se medir a desacomodação. Um método indireto [26] utiliza uma bobina solenóide em um circuito LC ressonante. A introdução de um material magnético no interior da bobina altera a indutância do circuito e portanto, a frequência de ressonância deste. Através de um freqüencímetro, é possível medir a variação temporal da frequência e obter valores de DA. Este é o método utilizado pelo grupo de Kronmüller.

Pode-se também medir diretamente a permeabilidade através do sinal induzido pelo material em uma bobina secundária quando da aplicação de um campo magnético oscilante. Neste caso é necessário utilizar um lock-in para filtrar e amplificar o sinal obtido. Esta é a técnica utilizada por Allia e adotada também por nós.

Para se iniciar a medida de DA o material deve ser deslocado da configuração de equilíbrio através da desmagnetização por um campo alternado de amplitude decrescente, ou pela saturação por um pulso de campo magnético.

Construímos dois sistemas de medida. O primeiro, mais simples, realiza medidas à temperatura ambiente pelo método impulsivo, ou seja, aplica-se um pulso de campo magnético com amplitude suficiente para saturar a amostra em uma direção. A finalidade desse sistema é medir DA de materiais com diferentes valores de λ_s e comparar os resultados com o modelo desenvolvido por Allia. A vantagem desse sistema é a facilidade com que as amostras podem ser trocadas.

O modelo de Kronmüller dá maior ênfase à cinética do processo de DA. Neste caso a temperatura é um parâmetro importante e precisa ser controlada. Por isso construímos um segundo sistema que permite realizar medidas em temperaturas de até 200°C. Neste sistema a amostra é desmagnetizada no início do processo de medida.

Faremos em seguida uma descrição de cada um desses equipamentos de medida fornecendo os detalhes técnicos relevantes.

A) CONSTRUÇÃO

É formado por dois conjuntos de bobinas, 1 e 2, ligados em série, como mostra a Figura 15. Cada conjunto possui três bobinas solenóides coaxiais. A mais externa, E, é conectada a um circuito que gera um pulso magnético de largura da ordem de 10^{-5} s. Este pulso tem amplitude de ~ 4000 A/m, suficiente para varrer todas as paredes de domínio da amostra, saturando-a na direção longitudinal. A bobina intermediária, F, está ligada a um gerador de funções e fornece o campo externo senoidal H_e , cuja amplitude deve ser bem menor que o campo coercivo da amostra. A bobina interna P é o *pick-up*, que capta o sinal induzido pela variação do fluxo magnético no interior do conjunto. Esta bobina é conectada a um *lock-in* que filtra e amplifica o sinal.

Figura 15 - Montagem experimental do sistema impulsivo.

O segundo conjunto de bobinas possui dimensões semelhantes ao primeiro e está conectado a este de forma que, na

ausência de material magnético, o sinal provocado pela indução do ar em P_1 seja compensado pelo sinal de P_2 . Assim, quando uma amostra é colocada no interior do conjunto 1 podemos garantir que o sinal induzido no circuito secundário provém quase que exclusivamente do material magnético.

No conjunto 2 o *pick-up* pode ser deslocado ao longo do eixo das bobinas. Como o campo magnético no interior de um solenóide finito é menor nas extremidades que no centro podemos, variando a posição do *pick-up*, compensar o sinal com maior eficiência. Assim, além de evitar que a indução do ar provoque *overload* no *lock-in*, aumentamos a sensibilidade do sistema.

Por meio das resistências $R_1=100.39 \Omega$ e $R_2=10.04 \Omega$, podemos medir a corrente que atravessa cada circuito e obter o valor do campo magnético aplicado. A função do capacitor C é eliminar qualquer componente dc que possa eventualmente existir.

A Tabela 1 fornece as principais características do sistema.

bobina	l(mm)	ϕ (mm)	fio(AWG)	espiras	R(Ω)	L(mH)
E_1	120	22.3	25	1440	13.16	10.8
E_2	80	22.3	25	970	8.90	7.4
F_1	120	15.8	29	663	9.71	0.93
F_2	80	15.8	29	453	6.65	0.68
P_1	40	9.42	42	812	135.66	1.46
P_2	20	9.56	42	940	160.10	4.21

Tabela 1 - Principais características dos enrolamentos que compõem o sistema impulsivo: comprimento l e diâmetro ϕ do suporte; código AWG do fio utilizado, número de espiras, resistência medida e indutância calculada.

O gerador de pulsos consiste de um circuito elétrico bastante simples, construído por Marcelo Lancarotte, que gera pulsos a intervalos regulares de 16.6 segundos. A alimentação do

gerador é feita por uma bateria comum de 9 volts, o que evita o ruído provocado pela alimentação da rede elétrica.

Depois de filtrado e amplificado, o sinal do *pick-up* é enviado a um multímetro digital modelo FLUKE 8842A, da ATP / HI-TEK. Esse modelo é dotado de saída GPIB que permite a transferência dos dados para um microcomputador PC-AT 4000 da NOVADATA. A conexão entre o sistema de medidas e o microcomputador é feita por uma placa GPIB.

Implantamos o sistema de aquisição de dados utilizando a planilha eletrônica SYMPHONY - LOTUS MEASURE. As rotinas de aquisição de dados foram escritas em forma de "macros", utilizando a sintaxe própria dessa planilha.

A medida de DA exige uma base de tempo estável e precisa. A planilha SYMPHONY possui algumas funções especiais que utilizam o relógio interno do computador para gerar data e hora atuais. Infelizmente, a precisão de tais funções é de apenas 1 segundo, o que é insuficiente para as nossas medidas. Por isso, a contagem de tempo teve que ser baseada na taxa de aquisição de dados. Para garantir a precisão de tal medida utilizamos um *trigger* externo, bastante estável, de 5 Hz. Com essa taxa de cinco pontos por segundo pudemos garantir uma boa precisão na medida de DA sem comprometer a capacidade de memória do computador.

B) PROCEDIMENTO DE MEDIDA

As amostras, devido à sua alta permeabilidade, podem ser magnetizadas pelo campo magnético local e isso afeta a medida de desacomodação. Procuramos sempre situar o equipamento de maneira a manter a amostra perpendicular ao campo magnético local, para minimizar os efeitos desse campo.

O procedimento de medida utilizado por Allia *et al.* consiste em aplicar um pulso de campo magnético à amostra em $t=0$ e medir a permeabilidade, entre dois tempos fixos, para obter a variação da permeabilidade relativa ao valor de equilíbrio.

B (*0.05 mV)

Figura 16 - Sucessivas curvas de decaimento da permeabilidade, a partir das quais se obtém o valor médio de ΔB .

Quando aplicamos o pulso magnético repetidas vezes para um mesmo valor de campo aplicado, notamos que existe uma certa dispersão dos valores de decaimento da permeabilidade. Acreditamos que o processo de nucleação dos domínios, que ocorre logo após a aplicação do pulso, não se repete sempre da mesma forma, afetando o processo de desacomodação. Por isso adotamos como procedimento a realização de cerca de dez medidas para cada valor de campo aplicado a fim de obter o valor médio de decaimento e sua dispersão. A Figura 16 ilustra esse procedimento.

De acordo com o modelo, para que se possa comparar a amplitude de desacomodação de diferentes materiais é necessário submeter as fitas às mesmas condições experimentais. Isso pode ser feito medindo-se a desacomodação no momento de máximo deslocamento da parede de domínio. Para isso é necessário realizar medidas de ΔB em função do campo aplicado H_e , a fim de localizar o ponto de máximo decaimento da permeabilidade. A Figura 17 mostra o comportamento de ΔB em função de B para um material em particular.

Figura 17 - Variação da indução ΔB em função de B , mostrando o ponto de máximo decaimento da permeabilidade.

O comportamento de ΔB em função de B é diferente para cada material. Assim, a grandeza mais adequada para se comparar a desacomodação de materiais diferentes, dentro do modelo de Allia *et al.* é o produto $(\Delta\mu/\mu) H_e$. Os resultados para as ligas de Co-Mn são mostrados no próximo capítulo.

A) CONSTRUÇÃO

Este sistema de medida é constituído de um tubo de quartzo de 20 mm de diâmetro fechado nas extremidades por flanges de latão e ligado a um sistema de vácuo (Figura 18).

Figura 18 - Esquema geral do sistema desmagnetizante.

No interior desse tubo, conforme mostra a Figura 19, temos uma bobina pick-up de 3 cm de comprimento montada sobre um suporte de nitreto de boro. Exteriormente ao tubo de quartzo, temos mais dois solenóides sobrepostos. Estas três bobinas formam um sistema coaxial. Os enrolamentos foram feitos com fios de cobre encapados que resistem a temperaturas de até 200°C. Temos ainda um quarto enrolamento de Ni-Cr, para aquecimento, que envolve o conjunto de bobinas. Estes fios de aquecimento estão dispostos ao longo do tubo de maneira a evitar campos magnéticos espúrios no

Figura 19 - Desenho esquemático do forno e bobinas do sistema de medida de DA (sistema desmagnetizante).

interior das bobinas. Envolvendo todo esse conjunto temos um outro tubo de quartzo espelhado que minimiza a perda de calor para o meio externo. A amostra é introduzida no sistema dentro de um capilar de vidro, que se encaixa no interior da bobina pick-up. Todo o conjunto é sustentado por suportes de madeira.

A bobina pick-up capta o sinal da amostra e o envia a um lock-in para ser amplificado e filtrado.

O enrolamento intermediário está conectado ao gerador de funções HP 3325 B e gera um campo magnético H_{ap} de baixa intensidade ($H_{ap} = 0.23 \text{ A/m}$) e frequência de 5 kHz.

bobina	l(mm)	ϕ (mm)	fio(AWG)	espiras	R(Ω)	L(mH)
pick-up	30	10	38	5260	348	9.2
H_{ap}	300	20	22	428	2.0	0.2
H_d	300	20	22	428	26.1	0.2

Tabela 2 - Principais características dos enrolamentos que compõem o sistema desmagnetizante: comprimento l e diâmetro ϕ do suporte; código AWG do fio utilizado, número de espiras, resistência medida e indutância calculada.

A bobina mais externa está conectada a um desmagnetizador, construído por Marcelo Lancarotte, e que consiste num circuito oscilante de 200 Hz com amplitude decrescente. O valor inicial de H_d é de $\sim 37 \text{ A/m}$, caindo a cerca de 10% desse valor em 1s. Este circuito também fornece um nível de voltagem DC regulável que nos permite compensar o campo da Terra. A voltagem do desmagnetizador é fornecida por baterias recondicionadas de automóvel, a fim de evitar ruídos.

O enrolamento de Ni-Cr está ligado a uma fonte DC que por sua vez é regulada por um controlador capaz de manter a temperatura do forno constante numa faixa de $\pm 1^\circ\text{C}$. Para se manter a 200°C o forno dissipa uma potência de aproximadamente 50 Watts.

A temperatura da amostra é medida por um termopar de Chromel-Constantã fixado junto ao suporte da bobina pick-up. A

junta fria do termopar é mantida a 0°C por meio de uma mistura de gelo fundente e água.

O sistema conta ainda com três multímetros digitais acoplados a um PC-AT por meio de uma placa GPIB, que medem a permeabilidade, a temperatura e o campo desmagnetizante. A aquisição de dados é automática.

A Figura 20 mostra o diagrama de blocos do sistema. A Tabela 2 traz as especificações mais importantes.

Figura 20 - Montagem experimental do sistema desmagnetizante.

B) PROCEDIMENTO DE MEDIDA

O procedimento de medida é o seguinte:

a) Introduzimos a amostra no sistema. Ela é posicionada no interior do pick-up de modo a maximizar o sinal induzido neste. Nossas amostras têm em geral cerca de 13 cm de comprimento.

b) O sistema é então evacuado e preenchido com atmosfera de argônio. Este processo é repetido mais duas vezes, a fim de garantir uma melhor limpeza do sistema.

c) A amostra é aquecida até a temperatura desejada.

d) Obtemos num osciloscópio uma curva de $\text{dB} \times H$. Centramos a curva variando o nível DC do desmagnetizador. Garantimos assim a compensação do campo da Terra.

e) Maximizamos o sinal do "lock-in", ajustando a fase.

f) Iniciamos a aquisição dos dados e logo em seguida disparamos o desmagnetizador. A partir daí, a medida se processa automaticamente.

Testamos o sistema utilizando uma amostra de composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, pré-tratada a 310°C por 2 horas, em atmosfera de argônio e a campo zero.

A Figura 21 mostra o comportamento da permeabilidade observado quando do disparo do desmagnetizador. As oscilações observadas na linha da permeabilidade são provocadas por um *overload* momentâneo do *lock-in*. No entanto isso não prejudica a medida já que só são considerados os dados obtidos a partir do momento em que $H_d = H_{ap}$, conforme será discutido mais adiante.

Figura 21 - Comportamento da permeabilidade no momento do disparo do desmagnetizador.

A Figura 22 é uma escala ampliada da anterior onde mostramos o instante em que a amplitude do campo desmagnetizante iguala o valor do campo aplicado. Neste instante inicia-se a

contagem dos tempos.

Numa primeira fase, em geral de 50 segundos, a aquisição de dados é controlada por um *trigger* externo numa taxa de 10 pontos por segundo. Para cada ponto o computador armazena o instante de medida, o campo desmagnetizante e a permeabilidade. Dessa forma é possível localizar posteriormente, o instante em que $t=0$. Em seguida coleta-se um ponto por segundo durante 500 segundos e logo após, a aquisição passa a ser feita logaritmicamente. Dessa forma, é possível fazer longas aquisições sem ocupar muito espaço na memória do microcomputador.

Figura 22 - Escala ampliada da Figura 21, mostrando o instante onde

$$H_d = H_{ap}$$

3.2.1 FABRICAÇÃO

Nosso objetivo foi trabalhar com composições que tivessem um certo interesse tecnológico e ainda não tivessem sido extensamente estudadas. As composições à base de Co-Mn preenchem essas exigências. Dentre as ligas de Co, são as que apresentam os maiores valores de magnetização de saturação. Além disso, devido à sua baixa magnetostricção, apresentam altos valores de permeabilidade podendo ser bastante utilizadas em aplicações tecnológicas. Justamente por essas qualidades, já existem versões industrializadas das composições $\text{Co}_{71}\text{Mn}_6\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (VITROVAC 6150) e $\text{Co}_{71}\text{Mn}_4\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (VITROVAC 6030), produzidas pela Vacuumschmelze.

Numa primeira etapa fabricamos uma série de ligas de composição $\text{Co}_{77-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{14}\text{B}_9$ com $x = 0, 2, 4, 5, 6, 7, 8$ e 9 (série 1) e $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ com $x = 1, 3, 5, 7$ e 9 (série 2).

As ligas foram confeccionadas num forno de arco sob atmosfera de argônio, a partir de elementos em estado metálico com grau de pureza superior à 99%.

Os pedaços de Co e Mn acumulam uma camada de matéria oxidada que deve ser removida. No caso do Co, mergulha-se a peça, por vários segundos, em ácido nítrico (HNO_3). Para a limpeza do manganês, a peça deve ser mergulhada rapidamente em cada uma das seguintes soluções: (a) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1); (b) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1:2); (c) isopropanol puro.

A temperatura atingida no momento de fusão da liga está muito próxima do ponto de ebulição do Mn. Para evitar perdas desse material por evaporação, realizamos a fusão em duas etapas: primeiramente fundíamos todos os elementos, exceto o Mn, esperando com isso baixar o ponto de fusão da liga resultante; em seguida refundíamos a liga acrescentando o Mn com um excesso de massa de cerca de 0.5%.

As fitas foram fabricadas por Maria Virgínia P. Altoé, utilizando um *melt-spinner*, conforme técnica descrita em [27].

Medidas de raio X comprovaram o estado amorfo das fitas fabricadas. Utilizando um DTA (Differential Thermal Analyser), obtivemos as temperaturas de cristalização desses materiais. Além disso, essas composições foram caracterizadas magneticamente com medidas de M_s , T_c e λ_s . Os resultados dessas medidas são mostrados logo abaixo.

Posteriormente, realizamos medidas de DA pelo método impulsivo para estudar a dependência dessa propriedade com λ_s . Os resultados obtidos para a série 1 apresentaram uma dispersão muito grande, que atribuímos à pouca uniformidade na espessura das fitas, ao longo dessa série. Variações na espessura refletem taxas de resfriamento diferentes. Isso afeta o número de defeitos termicamente ativados $\langle N \rangle_T$, do qual, de acordo com a expressão (17), a desacomodação depende diretamente.

Fabricamos então uma nova série de composição $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{14}\text{B}_9$ com $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15$ (série 3) procurando manter os parâmetros de fabricação constantes, a fim de obter fitas de mesma espessura e garantir que o parâmetro $\langle N \rangle_T$ fosse o mesmo para todas as fitas dessa série.

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

a) RAIÓ X - As amostras foram analisadas por Paulo Mori (IPT) utilizando um difratômetro RIGAKU com radiação K_α de Cu. A ausência de picos de cristalização que foi observada nos difratogramas comprova a amorficidade das ligas.

b) M_s e T_c - As medidas de M_s e T_c foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) acoplado a um forno resistivo.

O sinal obtido pelo magnetômetro é proporcional à massa da amostra. Assim, quanto maior a massa, maior a precisão da medida. Colocamos sempre cerca de 0.02 gramas de material em pedaços de 0.45cm de comprimento, garantindo uma incerteza de cerca de 1%. Os valores de σ_s para as três séries são mostrados na Figura 23. Para obter valores de magnetização em Tesla adotamos uma densi-

dade de 7.6 g/cm^3 [28]. Resultados publicados na referência [29] para $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ são cerca de 5% mais altos que os valores medidos por nós.

As medidas de T_c foram determinadas utilizando o efeito *kink* [30]. Esse método consiste em elevar a temperatura mantendo a amostra em um nível baixo de magnetização (cerca de 10% de M_s). Quando o material atinge T_c a magnetização cai bruscamente, o que permite determinar a temperatura de transição com bastante precisão. A Figura 24 traz os valores de T_c medidos para as séries 1 e 2.

Figura 23 - Magnetização específica em função de % at. Mn. Os círculos cheios e abertos correspondem às séries 1 e 2, respectivamente.

c) T_x - A temperatura de cristalização T_x está relacionada com a estabilidade térmica da fita amorfa. Para determiná-la, utilizamos um DTA Modelo 404S da NETZSCH GERÄTEBAU GmbH. O aparelho é constituído de um forno dentro do qual são colocados dois cadinhos de alumina contendo a amostra a ser medida e um material de referência (geralmente tântalo, que não sofre nenhum processo de transformação estrutural até 2000°C). Cada cadinho está em contato com um termopar. Como se sabe, uma transformação de

Figura 24 - Temperatura de Curie em função de % at. Mn. Os círculos cheios correspondem à serie 1.

fase pode liberar ou absorver calor do meio (reação exotérmica ou endotérmica, respectivamente). O aparelho registra a temperatura do forno e a linha de referência, que é proporcional à diferença de temperatura entre os dois cadinhos. A presença de picos e vales na linha de referência indica reações exo ou endotérmicas. Dessa forma podemos determinar a natureza da reação e a temperatura na qual o processo se inicia.

O processo de cristalização é uma reação exotérmica. A Figura 25 ilustra o procedimento de determinação de T_x . É importante notar que T_x marca o início do processo de cristalização e não o seu ápice. No exemplo da figura $T_x = 325$ °C.

Quando o material é composto por mais de dois elementos, o processo de aquecimento pode causar a segregação de diversas fases com diferentes temperaturas de cristalização. Nesse caso a análise térmica apresenta mais de um pico de cristalização.

A Figura 26 traz os valores de T_x das séries 2 e 3. A taxa de aquecimento utilizada foi 10 K/min. Como se vê, o primeiro pico de cristalização é razoavelmente constante ao longo das séries.

Figura 25 - Representação do resultado de uma medida de DTA. A linha cheia indica a temperatura, que neste exemplo está subindo a uma taxa de 10 K/min. A linha tracejada (linha de referência) corresponde à diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência.

Figura 26 - Temperatura de cristalização em função de % at. Mn. Círculos correspondem à série 2.

d) λ_s - A magnetostricção de saturação foi medida pelo método de rotação por pequeno ângulo (SAMR) [31]. Os resultados são mostrados na Figura 27.

Figura 27 - Magnetostricção de saturação em função de % at. Mn. Círculos cheios correspondem à série 1, e círculos abertos, à série 2.

4 - RESULTADOS

4.1 DEPENDÊNCIA DA DESACOMODAÇÃO COM λ_s

4.1.1 MODELO DE ALLIA *et al.*

A importância tecnológica dos materiais amorfos ferromagnéticos provém principalmente dos altos valores de susceptibilidade magnética que esses materiais apresentam.

A DA é, na maioria das vezes, uma propriedade indesejável já que implica na degradação desses valores.

Experimentalmente observou-se que existe uma relação entre DA e a constante de magnetostricção λ_s . Em ligas à base de ferro existe uma dependência quadrática entre DA e λ_s . Em ligas à base de cobalto a dependência é do tipo $A + B \lambda_s^2$.

Conforme vimos no capítulo 2, os modelos principais que surgiram para explicar a DA dão conta desse comportamento, embora cada modelo enfatize um aspecto diferente do problema.

Allia *et al.*, dentro de seu formalismo, relacionam a DA com o rearranjo de defeitos de cisalhamento. De acordo com esse modelo, a quantidade mais apropriada para se comparar a DA em diferentes materiais é $(\Delta\mu/\mu) H_e I_s$. Vamos reescrever a equação [17], lembrando o significado de seus termos:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} H_e I_s = A + B \lambda_s^2$$

$$A = 2.55 \frac{3}{2} \frac{N_T}{kT} [G(t_1) - G(t_2)] \frac{1}{2} \frac{1}{5} \frac{1}{2} \pi \langle m \rangle \lambda_g^2 \langle \tau^2 \rangle$$

$$B = 2.55 \frac{3}{2} \frac{N_T}{kT} [G(t_1) - G(t_2)] \frac{8\pi}{25} \langle \tau^2 \rangle$$

H_e é a amplitude do campo alternado aplicado à amostra. I_s é a magnetização de saturação. N_T é o número de defeitos efetivos à temperatura T . $G(t)$ é uma função que decresce monotonicamente no tempo. $\langle m \rangle$ é um parâmetro que descreve o grau de distorção de uma célula elementar de um vidro metálico; em geral $\langle m \rangle$ aumenta com o grau de desordem. A constante λ_g é uma combinação particular da energia de anisotropia local e sua derivada espacial. $\langle \tau^2 \rangle$ está relacionado com tensões de cisalhamento conforme conceitos desenvolvidos por Egami.

Vemos que a expressão [17] é proporcional a um produto de fatores que independem de parâmetros magnéticos, tais como susceptibilidade inicial ou estrutura de domínios. Isso facilitaria, em princípio, a repetibilidade dos experimentos e a comparação de resultados obtidos em diferentes amostras.

Os trabalhos experimentais baseados no formalismo de Allia *et al.* conseguem mostrar a dependência de DA com λ_s . No entanto, em todos esses trabalhos os dados experimentais apresentam uma dispersão muito grande.

Em [32] Allia *et al.* sugerem que tal dispersão é provocada por flutuações em N_T , ao longo das composições estudadas. A expressão (17) mostra que a DA depende tanto de N_T como de λ_s .

Allia *et al.* mostram que N_T pode variar em função da estabilidade da liga. Para isso eles comparam três composições de mesmo λ_s mas com T_x diferentes. Nessas ligas a T_x aumenta com o acréscimo da proporção de silício na composição; ao mesmo tempo, a DA diminui. A partir dessas evidências ele conclui que a DA é afetada de maneira independente por λ_s e N_T . Assim, para se reduzir a dispersão dos dados num estudo da dependência de DA com λ_s seria necessário trabalhar com composições nas quais se mantivesse a proporção de metalóides constante.

N_T também pode ser afetado pela taxa de resfriamento com a qual a fita amorfa é produzida. Em geral, quanto maior a taxa de resfriamento, menor a espessura da fita e maior o efeito de desacomodação.

Essas considerações foram determinantes na escolha

das composições que iríamos estudar. Estávamos interessados em ligas de Co-Mn devido ao seu interesse tecnológico: dentre as ligas à base de Co, as ligas de Co-Mn apresentam os maiores valores de M_s e χ . Além disso constituíam um sistema novo, ainda não estudado por Allia e outros.

Devido às considerações feitas acima a proporção de metalóides foi mantida constante em todas as composições fabricadas.

4.1.2 FITAS DE Co-Mn

Trabalhamos com as seguintes composições:

$\text{Co}_{77-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (série 1: $x = 0, 2, 4, 5, 6, 7, 8$ e 9 ; série 2: $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ e 15) e $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (série 3: $x = 1, 3, 4, 5, 6$ e 7).

As medidas de DA foram realizadas pelo método impulsivo, que consiste em aplicar um pulso de campo magnético da ordem de 4000 A/m , que satura a amostra na direção longitudinal; em seguida mede-se o valor da permeabilidade em $t = 1$ e $t = 13$ segundos.

As medidas de DA foram sempre realizadas em amostras *as cast*, para que pudéssemos comparar os resultados com os de outro trabalho [33], no qual se seguiu o mesmo procedimento experimental.

Além disso, sabe-se que tratamentos térmicos reduzem a amplitude da DA, dificultando ainda mais a comparação com o modelo de Allia *et al.*

A amplitude de H_c é escolhida, para cada amostra, no ponto onde $\Delta\mu$ é máximo. A Figura 17 mostra o gráfico de $\Delta B \times B$, a partir do qual se determina o valor de H_c .

O valor de $\Delta\mu$ é obtido a partir de uma média de 8 ou 9 medidas realizadas consecutivamente. A dispersão dos valores de $\Delta\mu$ é de cerca de 6%.

A importância de se manter constantes os parâmetros de fabricação da fita pôde ser constatada nas medidas de DA reali-

zadas na série 1.

Para essa série os resultados de DA em função de λ_s apresentou uma dispersão muito grande, que impossibilitou a detecção de qualquer comportamento típico. Esse mau resultado pôde, no entanto, ser explicado pela irregularidade de espessura observado ao longo dessa série. Variações de espessura refletem taxas de resfriamento diferentes. Portanto, é de se esperar que nessa série N_T não tenha se mantido constante, o que nos impede de extrair qualquer outra informação dessas medidas.

A série 2, de mesma composição, foi fabricada em condições mais uniformes a fim de evitar a dispersão. As medidas de DA são mostradas na Figura 28. As curvas cheias representam a expressão $A + B \lambda_s^2$ com $A = 5 \times 10^{-3} \text{ J/m}^3$ e $B = b \times 10^9 \text{ J/m}^3$ com $b = 1, 4, 7$ e 14 e servem para indicar a tendência dos pontos experimentais.

Figura 28 - Comportamento de $(\Delta\mu/\mu) H_e I_s$ em função de λ_s para $\text{Co}_{77-x} \text{Mn}_x \text{Si}_{14} \text{B}_9$. Curvas cheias representam $A + B \lambda_s^2$, onde $A = 5 \times 10^{-3}$ e $B = b \times 10^9 \text{ J/m}^3$.

Nota-se que para alguns valores de λ_s existem valores distintos de $(\Delta\mu/\mu) H_e I_s$. Esses pontos são o resultado de medidas realizadas numa mesma amostra, mas em momentos diferentes, a fim de testar a repetibilidade do experimento. Como se pode ver na figura, essas medidas também apresentam uma pequena dispersão. Mas neste caso isso é decorrência de variações no posicionamento da amostra dentro da bobina *pick-up*, em relação à medida anterior. Isso é inevitável uma vez que, quando a amostra é retirada de sua posição original, é muito difícil recolocá-la exatamente na mesma posição.

Esse fato levanta a questão da dispersão intrínseca que acompanha as medidas de DA. Fitas amorfas apresentam variações espaciais de composição. Portanto, N_T também deve variar ao longo da amostra, e também de amostra para amostra. Obviamente tal variação não deve ser muito grande, já que N_T , por definição, é uma grandeza estatística, obtida a partir de uma média volumétrica. Mas neste caso específico, em que os valores de DA são muito pequenos, a dispersão intrínseca da medida de DA pode se tornar relevante, mascarando o suposto comportamento quadrático com λ_s .

Apesar da dispersão e dos baixos valores de $(\Delta\mu/\mu) H_e I_s$, nota-se que existe um comportamento quadrático com λ_s . O maior desvio ocorre para $Co_{77}Si_{14}B_9$, cujo λ_s é -4.39×10^{-6} . Esta composição é também a que apresentou o maior desvio na espessura em relação ao valor médio dessa série (cerca de 60%). Isso pode explicar o baixo valor de DA dessa composição.

Os resultados para a série 3 são mostrados na Figura 29 (círculos) junto com resultados para outras ligas à base de Co, publicados em [32] (triângulos). O objetivo da comparação é mostrar que os dados da série $Co_{75-x}Mn_xFe_1Mo_1Si_{14}B_9$ apresentam dispersão menor que os dados da ref. [32]. A amplitude da DA nos dois conjuntos não pode ser comparada, pois o procedimento de medida não é o mesmo: em [32] a DA foi medida entre $t_1 = 0.01$ e $t_2 = 10$ segundos. Isso afeta $[G(t_1) - G(t_2)]$ e conseqüentemente, os valores de A e B. A razão A/B, entretanto, não é alterada, como se pode ver da

expressão [17].

A baixa dispersão da série 3 é consequência de dois fatores: (a) a fração de metalóides foi mantida constante ao longo da série; isso conferiu maior uniformidade na estabilidade térmica das ligas, o que pode ser comprovado pela pouca variação observada em T_x , conforme mostrou a Figura 26. (b) maior uniformidade nas condições de fabricação da fita, que se reflete na baixa dispersão na espessura das mesmas (5%).

O ajuste obtido para a série $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ resultou em $A = 2 \times 10^{-2} \text{ J/m}^3$ e $B = 1 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$.

Se assumirmos que N_T e λ_g são iguais em todas as composições da série, é possível obter uma estimativa desses parâmetros a partir dos valores de A e B.

Figura 29 - Comportamento de $(\Delta\mu/\mu) H_e I_s$ em função de λ_s para $\text{Co}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_1\text{Si}_{14}\text{B}_9$ (círculos). Curvas cheias representam $A + B \lambda_s^2$. Os triângulos são dados de [32].

As quantidades $\langle m \rangle$ e $\langle \tau^2 \rangle$ podem ser obtidas da simulação de uma estrutura de metal amorfo. Os cálculos realizados

por Egami e Srolovitz [34] fornecem:

$$\langle m \rangle = 0.013$$
$$\langle \tau^2 \rangle^{1/2} = 5.26 \times 10^{-18} \text{ J/átomo.}$$

Segundo Allia et al. [32], para ligas à base de Co, esses valores são bem representativos.

De acordo com a expressão (17), temos:

$$\lambda_g = \frac{4\pi}{\sqrt{\langle m \rangle}} \sqrt{A/B} = 1.56 \times 10^{-4}$$

Este valor está razoavelmente de acordo com o que foi obtido em outros trabalhos. Em [22], [32] e [33], obteve-se $2,30 \times 10^{-4}$, $2,56 \times 10^{-4}$ e $2,38 \times 10^{-4}$ para λ_g , respectivamente.

O valor de λ_g é bem maior que o valor máximo de $|\lambda_s|$ para estas amostras, 4.39×10^{-6} , o que está de acordo com o previsto em [32].

Para calcular N_T é necessário conhecer o valor de $[G(t_1) - G(t_2)]$. De acordo com o modelo, $G(t)$ possui valores limites $G(0)=1$ e $G(\infty)=0$. Portanto, $[G(t_1) - G(t_2)]$ é sempre menor que 1. Para estimar seu valor é necessário observar o decaimento da permeabilidade desde o momento da desmagnetização em $t=0$, quando $G(t)=1$, até o momento em que o processo atinge um valor limite, o que corresponde a $G(t)=0$. Em nossas medidas, $[G(1s) - G(13s)] \approx 0.2$.

Assim:

$$N_T \approx 3 \times 10^{25} \text{ átomos/m}^3.$$

Este valor é comparável ao valor obtido em [32], $N_T = 2.2 \times 10^{25} \text{ átomos/m}^3$.

De acordo com o valor obtido, o número de átomos que participam do processo de reordenamento corresponde a cerca de 0.01% do número total de átomos da matriz amorfa, $\sim 10^{29} \text{ átomos/m}^3$. Esta pequena fração está coerente com as premissas do modelo, que assume que os eventos que dão origem à DA são localizados, ocupando de 10 a 20 posições atômicas, possuem baixa correlação e estão randomicamente distribuídos.

4.2.1 MODELO DE KRONMÜLLER

A técnica experimental baseada no modelo de Allia *et al.* é útil porque nos fornece informações sobre parâmetros estruturais N_T e λ_g , que nos ajudam a entender a estrutura do metal amorfo e sua influência nas propriedades magnéticas do mesmo.

Por outro lado, quando tratamos do problema da DA somos levados a pensar, de maneira quase automática, em conceitos de reversibilidade e irreversibilidade de processos.

Sob esse aspecto o modelo de Kronmüller é bastante apropriado, uma vez que enfatiza a cinética do processo de DA, explorando justamente o comportamento da função temporal $G(t)$, que no modelo de Allia *et al.* não é explicitado.

A grandeza utilizada por Kronmüller no estudo da DA é a relutividade r , que é o inverso da susceptibilidade inicial. Conforme vimos no capítulo 2, existe uma relação direta entre a variação da relutividade Δr e o potencial de estabilização E_s .

De acordo com a expressão (28) a variação de r entre o tempo t e $t=0$ é dada por:

$$\begin{aligned}\Delta r(t) &= \frac{1}{\chi} - \frac{1}{\chi_0} \\ &= \frac{2}{15 M_S^2} \frac{c_0}{\pi S_B \delta_B} \frac{\langle \epsilon_{eff}^2 \rangle}{kT} G(t),\end{aligned}$$

Vamos em seguida comentar o significado dos termos dessa equação.

O termo $\langle \epsilon_{eff}^2 \rangle$ é a constante efetiva de interação e compreende três contribuições: interação de *exchange*, energia de anisotropia e energia magnetoelástica. A expressão explícita para cada um desses termos é calculada em [20].

χ_0 é a susceptibilidade inicial medida em $t=0$.

Como vemos, Δr deve ser calculada a partir de $t = 0$, que é definido como o momento em que a amostra está desmagnetizada. Esta escolha não é arbitrária. Na realidade, todo o desenvolvimento estatístico do modelo parte da hipótese de que em $t = 0$, os SDN's ativados àquela temperatura estão igualmente ocupados. Experimentalmente isso é obtido através da desmagnetização da amostra, com a aplicação de um campo magnético alternado de amplitude decrescente.

Em nossas medidas utilizamos um campo desmagnetizante H_d de 200 Hz sobreposto ao campo aplicado de 5 kHz. Já nas primeiras medidas descobrimos que a determinação correta do instante inicial é fundamental para o sucesso da medida de DA, conforme explicaremos a seguir.

No início o tempo era contado a partir do disparo do desmagnetizador. Percebemos mais tarde que esse procedimento estava incorreto, pois ao calcular Δr dessa forma, a curva de DA apresentava um patamar nos primeiros 10 s de medida. Isso ocorria porque nesses 10 segundos a amplitude de H_d ainda é maior que a amplitude de H_{ap} .

Alteramos o esquema experimental adicionando mais um multímetro FLUKE ao sistema para registrar, em cada ponto, o valor de H_d .

O procedimento ideal, de acordo com o modelo, seria situar $t = 0$ no momento em que $H_d = 0$. Mas na realidade isso nunca acontece devido à presença de H_{ap} . Por isso situamos o instante inicial no momento em que $H_d = H_{ap}$ (Figura 22). Em termos conceituais esse é o procedimento mais adequado, já que as paredes nunca são submetidas a um campo menor que H_{ap} .

S_B e δ_B são, respectivamente, a área e a largura, por unidade de volume, da parede de domínio. A presença dessas grandezas na expressão de Δr é consequência da hipótese básica do modelo, que supõe que a DA surja da interação dos defeitos com a magnetização local, dentro da parede de domínio.

A dependência de Δr com estes termos relacionados à configuração magnética da amostra aumenta ainda mais a importância da desmagnetização da amostra em $t = 0$, como meio de garantir uma uniformização dos valores de S_B e δ_0 no momento de medida.

$G(t)$ descreve a dependência temporal do processo de

DA. Sua forma mais geral é dada pela expressão (29):

$$G(t) = G_R(t) \left\{ 1 + \frac{\Delta c(T)}{c_\infty} G_A(t) \right\} ,$$

com:

$$G_R(t) = \int [1 - \exp(-t/\tau_R)] f(\tau_R) d\tau_R,$$

$$G_A(t) = \int \exp(-t/\nu_A) f(\tau_A) d\tau_A,$$

onde $G_R(t)$ e $G_A(t)$ descrevem os processos reversíveis e irreversíveis, respectivamente.

A distribuição de SDN's que gera os processos de DA em amorfos é representado pelas funções de distribuição $f(\tau_R)$ e $f(\tau_A)$. Como se sabe, $\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$. Portanto, o conhecimento de $f(\tau)$ nos fornece automaticamente o espectro de energias de ativação do processo e o valor de τ_0 , que conforme vimos no capítulo 2, está intimamente ligado ao grau de desordem da estrutura.

$\Delta c(T)$ representa o excesso de pares atômicos móveis existente no material, em relação a configuração de equilíbrio. É definido como $\Delta c = c_0(0) - c_\infty$, onde $c_0(0)$ é a densidade de pares atômicos móveis no estado as cast e c_∞ é a densidade de defeitos móveis, à temperatura T , da estrutura em equilíbrio. Por definição c_∞ deve permanecer inalterado, mesmo após um tratamento térmico.

Da expressão (29) podemos concluir que $G_A(t)$ e $\Delta c(T)$ são parâmetros fortemente dependentes do processo de fabricação da fita e, por consequência, podem variar de amostra para amostra.

$G_R(t)$, por outro lado, está relacionado com a estrutura "estabilizada" do material, que corresponde a um estado onde não existe mais variação de volume livre nem alteração do número de pares móveis. Nesse estado, e partindo de uma equidistribuição de SDN's em $t = 0$, o sistema atinge o equilíbrio térmico unicamente através da reorientação dos pares atômicos, num processo inteiramente reversível. A distribuição de frequências de relaxação $f(\tau_R)$ está, nesse caso, ligada a propriedades intrínsecas da estrutura do

material.

O primeiro passo na determinação dos espectros dos tempos de relaxação consiste em separar, experimentalmente, os processos reversíveis dos irreversíveis.

Em princípio, um tratamento térmico adequado numa temperatura abaixo de T_x promove a relaxação estrutural do material com o conseqüente desaparecimento de Δc . Nesse caso $G(t)$ se reduz à parte reversível $G_R(t)$, que pode então ser determinada.

Nesse caso o decaimento relativo da relutividade, $\Delta r/r_0$, de acordo com o modelo de Kronmüller, deve apresentar um comportamento do tipo:

$$\frac{\Delta r(t, T)}{r_0} = K_{\max}(T) \int_0^{\infty} P(Q) \left[1 - e^{-t/\tau} \right] dQ \quad (34)$$

$$\text{com } \tau = \tau_0 \exp(Q/kT),$$

onde explicitamos a dependência de $\Delta r/r$ com a energia de ativação Q , substituindo $f(\tau_R)$ pela respectiva função de distribuição $P(Q)$.

$K_{\max}(T)$ representa o valor de saturação da DA que é atingido em $t \rightarrow \infty$.

Os valores de $\Delta r/r$ e T são obtidos experimentalmente.

$P(Q)$, τ_0 e $K_{\max}(T)$ são obtidos através de um ajuste dos dados experimentais à expressão (34), pelo método de mínimos quadrados.

O programa que realiza o ajuste da expressão (34) aos dados experimentais não é simples, pois envolve muitas variáveis e é não-linear. No próximo tópico mostraremos, em linhas gerais, seu mecanismo de funcionamento.

4.2.2 PROGRAMA DE AJUSTE

A função distribuição $P(Q)$ pode ser transformada num histograma $P'(Q_n)$ com n janelas de largura ΔQ e altura $P'(Q_n)$

constante entre $Q_n < Q < Q_{n+1}$. Assim:

$$\frac{\Delta r}{r_0} = K_{\max}(T) \sum_n P'(Q_n) \int_{Q_n}^{Q_{n+1}} (1 - e^{-t/\tau}) dQ \quad (35)$$

Pela transformação de variáveis:

$$\frac{t}{\tau} = u \Rightarrow -\frac{dQ}{kT} = \frac{du}{u},$$

obtemos:

$$\frac{\Delta r}{r_0} = K_{\max}(T) \left[1 - kT \sum_n P'(Q_n) \int_{t/\tau_{n+1}}^{t/\tau_n} \frac{e^{-u}}{u} du \right],$$

$$\text{com: } \tau_n = \tau_0 \exp(Q_n/kT).$$

Reescrevendo a equação:

$$Y(t, T) = \frac{\Delta r}{r_0} = K_{\max}(T) \left[1 - kT \sum_n P'(Q_n) \left[EI\left(\frac{t}{\tau_{n+1}}\right) - EI\left(\frac{t}{\tau_n}\right) \right] \right] \quad (36)$$

$$\text{onde: } EI(\alpha) = \int_{\alpha}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du.$$

A integral $EI(\alpha)$ pode ser expressa em termos de uma série, o que permite que seu cálculo seja feito por computador.

O pacote de programas IMSL fornece uma rotina, em FORTRAN, que executa o ajuste de funções não lineares, pelo método de mínimos quadrados, utilizando o algoritmo de Marquardt.

A partir desta rotina A. D. Santos desenvolveu um programa adaptado ao nosso problema específico. Para o cálculo de $EI(\alpha)$ são considerados os seis ou nove primeiros termos da série.

Em linhas gerais, o programa procura os parâmetros que minimizam a função S:

$$S = \sum_i \left[Y_{\exp}(t_i, T_i) - Y(t_i, T_i) \right]^2 \quad i = 1, \dots, m. \quad (37)$$

$Y(t,T)$ é a expressão teórica e $Y_{\text{exp}}(t,T)$ corresponde às q isotermas, que totalizam m pontos experimentais de $\Delta r/r_0$.

Os parâmetros de entrada do programa são:

- a) m valores de $Y_{\text{exp}}(t,T)$;
- b) q valores iniciais de $K_{\text{MAX}}(T)$;
- c) valor inicial de τ_0 ;
- d) Q_{MIN} ;
- e) Q_{MAX} ;
- f) n janelas.

Os m valores de $Y_{\text{exp}}(t,T)$ são introduzidos em forma de q matrizes $(m_T; t, Y_{\text{exp}})$, onde m_T é o número de pontos experimentais de cada isoterma.

Existem $(q+n+1)$ parâmetros ajustáveis, que correspondem aos valores de $K_{\text{MAX}}(T)$, $P(Q_n)$ e τ_0 .

No início o programa gera uma distribuição gaussiana para $P(Q_n)$ e com os valores iniciais de τ_0 e $K_{\text{MAX}}(T)$, calcula S .

Em seguida, realiza pequenas variações em cada um dos $(q+n+1)$ parâmetros a fim de obter o jacobiano de S . Baseado nesse parâmetro, calcula-se um novo valor para $Y(t,T)$.

O programa possui um algoritmo que calcula o incremento a ser dado a cada um dos parâmetros ajustáveis, em função do resultado da última iteração realizada. Possui também alguns critérios de convergência que determinam a qualidade do ajuste. O processo iterativo é repetido até que $Y(t,T)$ satisfaça qualquer um desses critérios, ou até exceder o limite máximo de chamadas da subrotina de ajuste.

Ao final do ajuste o programa fornece os parâmetros ajustados, os critérios de convergência que foram satisfeitos e alguns parâmetros que avaliam a qualidade do ajuste.

Os baixos valores de $Y_{\text{exp}}(t,T)$ ($\ll 1$) geram problemas de arredondamento que interrompem o processamento do programa de ajuste. Para contornar esse problema multiplicamos nossos valores de $\Delta r/r_0$ por 1000. A partir de então o programa passou a "rodar" sem problemas.

Ao realizar um ajuste é necessário ter em mente que a solução matemática que ele fornece deve se adequar à realidade física do problema. Para que isso ocorra é necessário fornecer uma

quantidade suficiente de dados experimentais.

Para que possamos visualizar o que, neste caso específico, corresponde a uma quantidade suficiente de dados, vamos simplificar o problema imaginando que $P(Q)$ seja dada por uma distribuição gaussiana. Nesse caso, a curva de DA, a uma dada temperatura T tem a forma de uma sigmoideal cujo ponto de inflexão ocorre em $t = \tau_{MP}$, que se relaciona com a energia mais provável Q_{MP} pela equação de Arrhenius:

$$\tau_{MP} = \tau_0 \exp(Q_{MP}/kT)$$

Portanto, o gráfico de $\ln(\tau_{MP}) \times (1/kT)$ é uma curva do tipo $y = a + bx$, com:

$$a = \ln \tau_0 ; \quad b = Q_{MP}.$$

Assim, para se determinar τ_0 e Q_{MP} precisamos de pelo menos duas isotermas obtidas em temperaturas diferentes.

Além disso, essas isotermas devem ser medidas durante um tempo longo o suficiente para que o ponto de inflexão da curva, ou seja, τ_{MP} , possa ser determinado com precisão.

Este exemplo bastante simples dá uma idéia da relação que existe entre as isotermas experimentais e a qualidade do ajuste que elas geram.

Retomaremos esta discussão quando apresentarmos o resultado do ajuste que obtivemos com nossos dados experimentais.

Outro aspecto importante a se notar é que, se existem diferenças de comportamento cinético entre as várias isotermas de um conjunto, os parâmetros ajustados não reproduzem os dados experimentais. Isso pode ser observado na Figura 30. Durante o processo de medida a amostra estava sofrendo um processo irreversível de relaxação estrutural. Por isso a função $G(T)$ foi sofrendo alterações que afetaram de modos diversos o comportamento de todas as curvas. As linhas sólidas da figura representam uma das inúmeras tentativas de ajuste que foram realizadas com esse conjunto de dados. Como se vê, o resultado não é satisfatório.

Figura 30 - (a) Tentativa de ajuste da expressão (34) a um conjunto de curvas com cinéticas diferentes; (b) espectro de energias de ativação respectivo.

4.2.3 CINÉTICA DE $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$

Escolhemos como objeto de estudo a composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, que apresenta $M_s = 0.54 \text{ T}$ e $T_c = 232 \text{ }^\circ\text{C}$.

A amostra foi submetida a um tratamento térmico de 400°C por 20 minutos.

Numa primeira etapa investigamos o comportamento da

DA em função da temperatura realizando medidas a cada 5 graus, entre 100 e 200 °C. Nosso objetivo era realizar, para cada temperatura três medidas de DA de 5 minutos cada, a fim de checar a reprodutibilidade do experimento.

Infelizmente não pudemos utilizar o controlador de temperatura pois o ruído induzido por este estava prejudicando as medidas. Como o tempo de medida de cada isoterma era muito curto, a falta do controlador não prejudicou a estabilidade da temperatura: a maior dispersão verificada nos 300 valores de temperatura medidos em cada isoterma foi de 0.3 °C.

No entanto, sem o controlador, o sistema passou a gastar mais tempo para se estabilizar numa nova temperatura (cerca de 30 minutos).

Antes de iniciar a primeira medida numa nova temperatura, a amostra era submetida a um campo alternado de 200 Hz e amplitude de cerca de 25 A/m, para que pudéssemos observar, no osciloscópio, a curva de $dB/dt \times B$ a fim de verificar se o campo da Terra estava sendo devidamente compensado. As medidas subsequentes à mesma temperatura eram realizadas normalmente, sem a aplicação desse campo magnético.

O resultado desse procedimento é ilustrado na Figura 31, para a temperatura de 115 °C. As curvas 1, 2, 3 e 4 foram obtidas seqüencialmente utilizando esse procedimento, ou seja, aplicamos um campo de 25 A/m apenas uma vez, antes de se iniciar a obtenção da primeira curva. Observamos um decaimento progressivo da amplitude de DA, a cada nova medida.

A princípio pensamos estar observando um processo de relaxação estrutural. No entanto esse efeito desapareceu completamente quando adotamos o procedimento de submeter a amostra ao campo de 25 A/m, durante 20 segundos, antes de cada desmagnetização. O resultado pode ser visto pelas curvas 5 e 6, onde se observa uma sobreposição perfeita.

Para explicar o ocorrido temos que nos reportar ao capítulo 2, onde vimos que o processo de DA está relacionado a um aprofundamento do poço do potencial de estabilização.

Figura 31 - Isotermas obtidas seqüencialmente à $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$. As curvas 5 e 6 estão sobrepostas. O procedimento de desmagnetização foi diferente para cada uma das curvas de 1 a 4. As curvas 5 e 6 foram obtidas com o mesmo procedimento experimental.

Sob esse ponto de vista e pelo que foi visto acima, concluímos que, após a amostra ter sido submetida a um processo de estabilização durante um certo tempo, a desmagnetização por si só não é suficiente para "chacoalhar" o sistema e retirá-lo desse poço de potencial. É necessário fornecer ao sistema, durante um certo tempo, uma energia "extra" que o desestabilize, a fim de que a desmagnetização se torne eficiente.

Uma vez estabelecido o procedimento experimental correto, iniciamos as medidas em função da temperatura.

Baseados nas isocronas obtidas na mesma composição por A. D. Santos, no Max-Planck Institut für Metallforschung, em Stuttgart, esperávamos um aumento progressivo da DA com a tempera-

tura, até atingir um máximo, por volta de 190 °C (Figura 32).

Figura 32 - Isocronas obtidas em amostra de $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_{12}\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, tratada a 320 °C por 2 horas. Medidas realizadas por A. D. Santos.

No entanto, observamos um decréscimo gradual da DA com a temperatura.

Neste caso o decaimento só pôde ser explicado pela presença de um processo irreversível ocorrendo de maneira lenta mas gradual.

Essa relaxação não afetava as três medidas realizadas em uma mesma temperatura, já que estas eram completadas em cerca de 15 minutos e após a temperatura ter sido estabilizada.

No entanto essa relaxação podia ser detectada quando comparávamos duas medidas realizadas seqüencialmente, embora em temperaturas diferentes e separadas no tempo por um período de 30

minutos (durante o qual a temperatura aumentou continuamente).

Recentemente Bourrous *et al.* publicaram alguns trabalhos sobre a cinética da composição $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$, onde mencionavam que para se observar apenas as contribuições reversíveis da DA a amostra era submetida a um processo de "estabilização", logo após o tratamento térmico. Esse processo de estabilização consistia em submeter a amostra a uma temperatura de 200 °C, sob atmosfera de He, pelo espaço de uma semana.

Baseados nesses trabalhos, mantivemos nossa amostra à 150 °C, sob atmosfera de Ar, também pelo período de uma semana.

Após o processo de estabilização obtivemos mais cinco isotermas, de ~ 6 horas cada, entre 150 e 210 °C. O resultado é mostrado na Figura 33.

Figura 33 - Isotermas obtidas entre 150 e 200 °C após o processo de estabilização da amostra. As curvas sólidas representam o ajuste da expressão (34) com $\tau_0 = 7.1 \times 10^{-12}$ segundos.

Lembrando que, pela relação de Arrhenius, a energia de ativação Q é proporcional a $T \ln t$, podemos fazer algumas estimativas interessantes. Na Tabela 3 mostramos o tempo de duração, a temperatura e o produto $T \ln t$ de três processos: o tratamento térmico, a estabilização e a isoterma obtida a 210 °C após a estabilização.

processo	T(°C)	duração	$T \ln t (10^4)$
TRATAMENTO TÉRMICO	400	20 min	4.77
ESTABILIZAÇÃO	150	7 dias	5.63
ISOTERMA	210	5h40min	4.80

Tabela 3 - Processos de relaxação aos quais a amostra foi submetida.

A partir desses valores podemos concluir que a estabilização permitiu a ocorrência de eventos com energias de ativação cerca de 18% maiores do que as energias ativadas durante o tratamento térmico, o que significa que o processo de estabilização foi mais eficiente em termos de permitir a relaxação estrutural do material. Esse fato pode ser comprovado quando comparamos duas isotermas obtidas em $T = 150$ °C, antes e depois da estabilização da amostra (Figura 34). A diminuição da amplitude da DA indica que a amostra sofreu, com efeito, um processo de relaxação irreversível durante esse período.

Da mesma forma concluimos que a máxima energia ativada, após a estabilização (que corresponde à isoterma obtida em $T = 210$ °C) corresponde a 85% da maior energia ativada durante o processo de estabilização. Esse fato nos assegura que as isotermas da Figura 33 possam ser descritas unicamente por $G_R(t)$.

Convém ressaltar que esses cálculos são apenas estimativas do que realmente acontece, pois não estamos

Figura 34 - Isothermas obtidas a 150 °C, antes (1) e depois (2) do processo de estabilização.

considerando os intervalos de tempo e temperatura ocorridos entre esses processos.

Pelo formato das isotermas dá para perceber que a saturação do processo de DA ainda está bem distante. Como estávamos limitados pela falta do controlador de temperatura, não pudemos realizar medidas muito longas, devido às grandes flutuações de temperatura do local onde se encontra o sistema de medida.

Apesar disso obtivemos, a título de curiosidade, uma isoterma de 24 horas a 210 °C, para observar o comportamento da DA: até o último ponto registrado a curvatura da isoterma se mantinha positiva indicando que o processo não ia saturar tão cedo.

Estávamos também limitados pelo tempo e não pudemos obter medidas mais detalhadas e explorar melhor o que fomos aprendendo ao longo do trabalho.

A partir da Figura 33 montamos o gráfico das isocronas, que é mostrado na Figura 35. Observamos que o máximo da DA ocorre em torno de 200 °C, o que está razoavelmente de acordo com o resultado da Figura 32.

Figura 35 - Isocronas obtidas a partir das isotermas da Figura 33.

Procedemos então ao ajuste das curvas obtidas.

Fizemos várias tentativas, variando os valores iniciais de τ_0 , Q_{MIN} , Q_{MAX} e $K_{\text{MAX}}(T)$. Obtivemos dois ótimos resultados que são mostrados nas Figuras 36 e 37, junto com os respectivos espectros de energias de ativação. Os valores de τ_0 estão indicados nas figuras.

O fato de haveremos obtido dois bons ajustes com valores de τ_0 tão diferentes não é algo original. Em alguns trabalhos [35,36] indica-se uma incerteza de ± 2 no expoente do valor ajustado de τ_0 . Neste caso poderíamos dizer que o valor encontrado para τ_0 é $\sim 10^{-10 \pm 2}$.

Figura 36

Figura 37

Visualmente os dois ajustes são praticamente idênticos, mas de acordo com os parâmetros que avaliam a qualidade do ajuste o melhor resultado é o da Figura 37.

De acordo com esse ajuste temos $\tau_0 = 7.1 \times 10^{-12}$ segundos e $Q_{MP} = 1.60$ eV.

Baseados nesses valores verificamos que os pontos experimentais correspondem à área hachurada da Figura 37, o que sugere que temos informações sobre um trecho extremamente pequeno de todo o processo de DA.

Esse fato desabilita qualquer afirmação definitiva concernente aos valores de saturação do processo. Podemos contudo afirmar que os valores de τ_0 e $P(Q)$ estão compatíveis com os valores usualmente encontrados na literatura [35].

Considerando-se a incerteza desses resultados, podemos concluir que os valores ajustados estão de acordo com os encontrados em [37], $\tau_0 = 2.2 \times 10^{-9}$ s e $Q_{MP} = 1.18$ eV.

5 - CONCLUSÕES

Este trabalho de mestrado foi fundamental para nossa formação como físico experimental.

Conceitualmente o estudo de dois modelos diferentes que explicam o mesmo fenômeno nos proporcionou uma compreensão maior dos pontos essenciais necessários na elaboração de um modelo teórico.

Os inúmeros problemas experimentais que enfrentamos nos possibilitaram um contato e um domínio razoáveis sobre todas as etapas de construção de equipamento e caracterização magnética de materiais.

A caracterização magnética das fitas de Co-Mn e o estudo da dependência da DA com λ_s nessas ligas deram origem a um artigo que se tornou nosso primeiro trabalho publicado em revista internacional [38]. Os resultados mostraram que o modelo de Allia *et al.* descreve bem o comportamento da DA em ligas de Co-Mn.

Realizamos um estudo da cinética da DA na liga $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$, baseados no modelo de Kronmüller. Conseguimos eliminar as contribuições irreversíveis da DA através de um tratamento térmico seguido de um processo de estabilização. Os resultados das medidas de DA foram ajustados de acordo com a expressão prevista pelo modelo, fornecendo um valor de $\tau_0 \cong 10^{-12}$ segundos, que é da ordem do inverso da frequência de Debye nesses materiais.

Concluimos que os dois modelos estudados são igualmente úteis no estudo da desacomodação e devem ser tratados como aspectos complementares do mesmo problema.

Consideramos que uma contribuição importante deste trabalho foi a construção do sistema de medida de DA. Este sistema fará parte do Laboratório de Materiais Magnéticos e poderá ser utilizado como uma ferramenta adicional na investigação da estrutura de materiais amorfos. Mas para o perfeito funcionamento do sistema será preciso, ainda, instalar o novo controlador de temperatura, recentemente adquirido, e otimizar seu desempenho de

maneira que não interfira nas medidas de DA. A partir de então será possível obter longas isotermas.

Além disso, o novo controlador está equipado com saída GPIB, podendo ser controlado por *software*. Isso possibilitará a completa automatização do sistema, facilitando em muito a determinação de isocronas, que poderão ser obtidas de forma mais rigorosa e detalhada.

Ainda em termos de equipamento, seria conveniente desenvolver um novo sistema de aquisição de dados com recursos gráficos mais ágeis, que permitissem a visualização do comportamento da DA em tempo real.

Outra idéia seria instalar uma rotina de aquisição de dados residente que, utilizando o relógio interno do computador, fosse ativada somente no momento de aquisição, liberando o computador para outros usos. Essa rotina seria muito útil no caso de uma medida longa, onde o intervalo de tempo entre duas aquisições é muito grande.

O objetivo inicial do estudo da DA foi desenvolver um tratamento térmico que eliminasse o efeito da DA a fim de melhorar a estabilidade das propriedades magnéticas das ligas amorfas.

A instalação do sistema de medidas e o desenvolvimento de procedimentos corretos para a investigação de DA constituiu apenas a primeira etapa desse projeto.

É interessante dar continuidade a este trabalho, realizando um estudo sistemático do efeito de tratamentos térmicos sobre a DA, tentando inclusive relacionar as mudanças ocorridas no comportamento da DA com a evolução de outras propriedades magnéticas.

Um estudo nesse sentido foi parcialmente realizado por Severino *et al.* [39], que investigaram a indução de anisotropia e as mudanças na magnetostricção de saturação em função do tempo de tratamento, na liga $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. Os resultados foram analisados em termos da cinética desses processos.

Seria interessante complementar esse estudo realizando uma investigação similar em DA, a fim de comparar os resultados com os que foram obtidos por Severino *et al.*

Na realidade nós já efetuamos algumas medidas preliminares de DA nessa composição mas elas não foram reprodutíveis.

Atribuímos o problema aos saltos de Barkhausen de grande amplitude que surgem após alguns minutos de exposição da amostra a temperaturas da ordem de 200 °C. Esse problema precisa, no entanto, ser investigado com maior detalhe.

Sugerimos que amostras dessa liga sejam submetidas a um tratamento térmico em $T < T_c$ na presença de um campo magnético longitudinal a fim de induzir uma anisotropia longitudinal e reduzir o número de paredes de domínio. Nossa suposição é que este procedimento poderá facilitar o estudo de DA nessa liga.

De modo geral o sistema de desacomodação poderá ser utilizado para o estudo de outros materiais, como fitas microcristalinas e fios amorfos.

REFERÊNCIAS

- [1] H. R. HILZINGER, IEEE Trans. Magn. MAG-21, 2020 (1985).
- [2] B. D. CULLITY, Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley, Massachusetts, 1972).
- [3] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. 23, 225 (1887).
- [4] G. W. RATHENAU, G. DE VRIES, "Diffusion" em *Magnetism and Metallurgy*, vol. 2 p.168 (Berkowitz, Kneller; Academic Press, New York, 1969).
- [5] S. CHIKAZUMI, Physics of Magnetism (Wiley, New York, 1964).
- [6] J. L. SNOEK, Physica 5, 663 (1938).
- [7] L. NÉEL, J. Phys. Radium 13, 249 (1952).
- [8] T. MATSUYAMA, K. OHTA, M. KAJIURA, T. TERANISHI, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 55 (1980).
- [9] H. KRONMÜLLER, J. Magn. Magn. Mat. 41, 366 (1984).
- [10] Y. Z. ZHANG, J. X. MIAO, J. Phys. F: Met. Phys. 17, 767 (1987).
- [11] Y. Z. ZHANG, J. Magn. Magn. Mat. 68, 145 (1987).
- [12] P. ALLIA, P. MAZZETTI, F. VINAI, J. Magn. Magn. Mat. 19, 281 (1980).
- [13] A. T. REZENDE, R. S. TURTELLI, F. P. MISSELL, IEEE Trans. Magn. MAG-23, 2128 (1987).
- [14] K. -Y. HO, X. LU, Q. -X. BA, Mat. Sci. Engin. 99, 87 (1988).
- [15] P. ALLIA, F. VINAI, Phys. Rev. B 26, 6141 (1982).
- [16] T. EGAMI, K. MAEDA, V. VITEK, Phil. Mag. A 41, 883 (1980).
- [17] D. SROLOVITZ, K. MAEDA, V. VITEK, T. EGAMI, Phil. Mag. A 44, 847 (1981).
- [18] T. EGAMI, IEEE Trans. Magn. 17, 2600 (1981).
- [19] P. ALLIA, F. VINAI, IEEE Trans. Magn. 17, 1481 (1981).
- [20] H. KRONMÜLLER, N. MOSER, F. RETTENMEYER, IEEE Trans. Magn. MAG-20, 1388 (1984).

- [21] P. ALLIA, C. BEATRICE, J. SCHNEIDER, J. Magn. Magn. Mat. 42, 148 (1984).
- [22] P. ALLIA, F. VINAI, Phys. Rev. B 33, 422 (1986).
- [23] H. KRONMÜLLER, Phil. Mag. B 48, 127 (1983).
- [24] H. KRONMÜLLER, Phys. Stat. Sol (b) 118, 661 (1983).
- [25] H. KRONMÜLLER, Vacancies and Interstitials in Metals, (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- [27] M. V. P. ALTOÉ, M. S. LANCAROTTE, F. P. MISSELL, Rev. Fis. Apl. Instrum. 2, 231 (1987).
- [28] H. R. HILZINGER, N. MOSER, F. RETTENMEYER, IEE Trans. Magn. MAG-20, 1388 (1984).
- [29] R. GRÖSSINGER, A. PÖNNINGER, G. HERZER, Proc. Symp. Magnetic Properties of Amorphous Metals, ed. A. Hernando, V. Madurga, M. C. Sánchez-Trujillo, M. Vázquez (North-Holland, Amsterdam, 1987) p.203.
- [30] A. D. SANTOS, Dissert. de Mestrado, IFUSP (1986).
- [31] A. M. SEVERINO, F. P. MISSELL, J. Magn. Mat. 68, 291 (1987).
- [32] P. ALLIA, C. BEATRICE, F. VINAI, A. T. REZENDE, R. SATO TURTELLI, J. Appl. Phys. 60, 3258 (1986).
- [33] A. T. REZENDE, R. SATO TURTELLI, F. P. MISSELL, IEEE Trans. Magn. MAG-23, 2128 (1987).
- [34] T. EGAMI, D. SROLOWITZ, J. Phys. F12, 2141 (1982).
- [35] F. RETTENMEYER, H. KRONMÜLLER, phys. stat. sol.(a) 93, 221 (1986).
- [36] F. RETTENMEYER, E. Kisdi-Koszo, H. KRONMÜLLER, phys. stat. sol.(a) 93, 597 (1986).
- [37] A. D. SANTOS, W. TITTES, N. MOSER, H. KRONMÜLLER, "The effect of stress on the MAE and the induced anisotropy in $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{14}\text{Mo}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ amorphous ribbons", em preparação.
- [38] M. L SARTORELLI, F. P. MISSELL, R. SATO TURTELLI, J. Magn. Magn. Mat. 88, 18 (1990).
- [39] A. M. SEVERINO, A. D. SANTOS F. P. MISSELL, " changes in Induced Anisotropy and Magnetostriction in Co-based Amorphous Alloys", a ser publicado no Journal of Magnetism and Magnetic Materials.